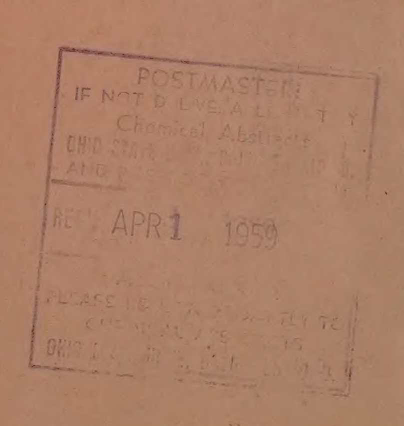
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.,

# ИЗВЕСТИЯ
## АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

### ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК




# 2

ФЕВРАЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Т-01539 Подписано к печати 10/II-1959 г. Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 6
Печ. л. 16,44 + 2 вкл. Уч.-изд. л. 18,2 Тираж. 3225 экз. Заказ 1239

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

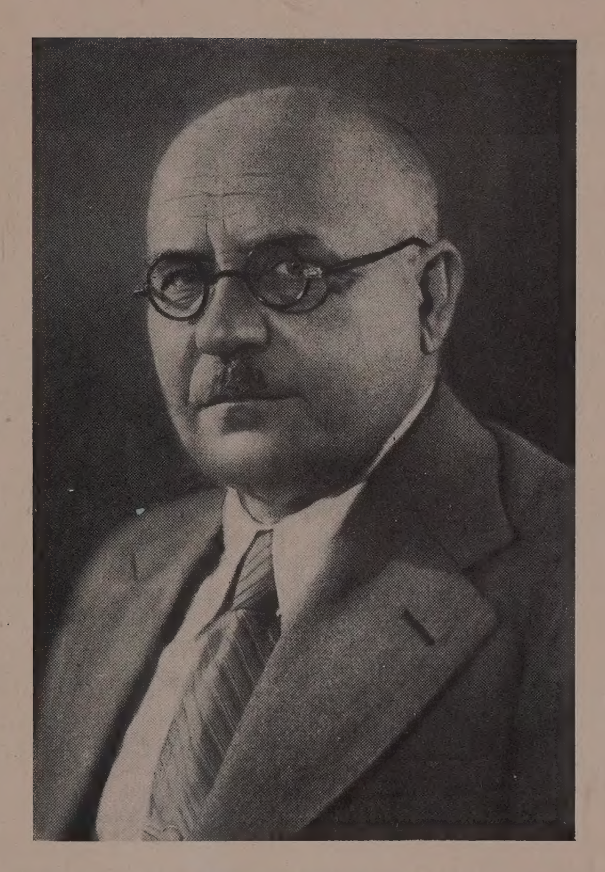
*Глубокоуважаемый Степан Николаевич!*

Отделение химических наук Академии наук СССР и Редколлегия журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук» горячо поздравляют Вас с семидесятилетием со дня рождения и сорокапятилетием Вашей научной и педагогической деятельности.

Химические исследования, проводимые Вами в области изомерных превращений органических соединений, внесли большой вклад в науку. Ваши теоретические исследования неразрывно связаны с решением больших практических задач, в успешной разработке которых Вы принимали и принимаете непосредственное участие.

Желаем Вам, дорогой Степан Николаевич, доброго здоровья, новых больших научных достижений и успехов.

*ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
АКАДЕМИИ НАУК СССР И
РЕДКОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ АН СССР,
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК»*



СТЕПАН НИКОЛАЕВИЧ
ДАНИЛОВ

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*Н. М. СЕЛИВАНОВА, А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ и Г. А. ЗУБОВА*

# ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СЕЛЕНАТОВ И ЭНТРОПИЯ СЕЛЕНАТ-ИОНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Энтропия водного селенат-иона в настоящее время вычислена из термохимических данных для труднорастворимых селенатов (свинца и бария [1, 2]), а также из исследований селеновой кислоты [3]. Но результаты расчетов варьируют от 0,9 энтр. ед. по селенатам свинца и бария [2] до 5,7 энтр. ед. по селеновой кислоте [4]. В одной из наших работ по селенату стронция [5] энтропия водного селенат-иона была найдена равной 5,48 энтр. ед.

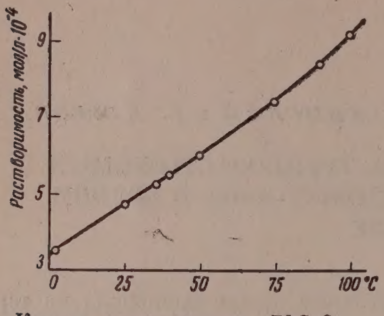
Причиной указанного расхождения может явиться использование для расчетов не вполне верных значений величин теплот осаждения $PbSeO_4$ и $BaSeO_4$ [1, 2]. Последние хотя и представляют собой лишь малую часть теплот образования солей из элементов, но играют существенную роль в расчетах энтропий водных ионов. Так, Метцнер [6, 7], данные которого были использованы в работе по селенату свинца, получил в одном случае значение теплоты осаждения $PbSeO_4$ из водных растворов— 0,62 *ккал/моль*, а в другом —2,45 *ккал/моль*. Теплота осаждения селената бария [2] определялась с применением селеновой кислоты, которая содержала $\sim 4\%$ $H_2SeO_3$. Указанное обстоятельство могло повлиять на точность результатов, так как растворение селенистой кислоты и разбавление ее растворов сопровождаются поглощением тепла [8, 9].

В настоящей работе определены теплоты осаждения селенатов свинца и бария из водных растворов с применением селеновой кислоты, содержащей $< 0,3\%$ $H_2SeO_3$, и по полученным данным вычислены теплоты образования из элементов $PbSeO_4$ и $BaSeO_4$, их абсолютные энтропии, а также энтропия водного селенат-иона в стандартных условиях. Для селената свинца вычислена также теплота растворения по данным растворимости этой соли в воде при различных температурах. С этой целью изучена растворимость $PbSeO_4$ в воде от 0 до 100°.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Селенат свинца.** Одним из авторов [10] определялась растворимость в воде от 0 до 100° селената свинца, полученного осаждением из водных растворов без нагревания. Несколько позднее [11] было обнаружено, что растворимость $PbSeO_4$ в воде после длительного хранения уменьшается приблизительно в три раза, а также меньшей растворимостью обладает соль, полученная осаждением из кипящих растворов $L_p = 2,18 \cdot 10^{-7}$ *моль/л* при 25°, против $L_p = 1,56 \cdot 10^{-6}$ *моль/л* для соли, полученной осаждением без нагревания. Это явление объясняется уменьшением дисперсности соли, т. е. переходом мелкокристаллического продукта в крупнокристаллический, и делает желательным изучение растворимости в воде при различных температурах и крупнокристаллического селената свинца.

Необходимый для изучения растворимости препарат, $PbSeO_4$, был получен по описанному нами ранее способу [1], но из кипящих растворов. При этом полнота окисления селенистой кислоты в селеновую перекисью водорода проверялась титрованием раствора броматом калия и арсенитом натрия [12]. Содержание селенистой кислоты в селеновой составляло ~0,2%. Содержание $Se^{6+}$ в синтезированной соли составляло 22,56%, против 22,61% от теорет. при отсутствии $Se^{4+}$; уд. в. $6{,}375_4^{20}$; показатели преломления ($N_g$ и $N_p$) >1,87, т. е. выходят за пределы обычного иммерсионного набора.



Кривая растворимости $PbSeO_4$

Равновесие растворимости достигалось в термостате, где колебания температуры не превышали ±0,2°, и контролировалось специальными опытами. Концентрация свинца в полученном насыщенном растворе определялась полярографическим методом, описанным нами ранее [1]. Полученные экспериментальные данные представлены графически на фигуре.

Теплота растворения селената свинца вычислялась в интервалах температур от 0 до 50° через каждые 10—15° по уравнению:

$$L = \frac{TR^2\, d \ln La}{dT}$$

где $L$— теплота растворения; $La$ — произведение активных концентраций ионов $PbSeO_4$ в насыщенном растворе. Необходимые значения $\gamma$ рассчитывались по формуле первого приближения Дебая—Гюккеля. Вычисленные значения активностей насыщенных растворов селената свинца и теплоты растворения этой соли приведены в табл. 1.

Такие же расчеты, но с использованием данных по растворимости мелкокристаллического селената свинца [10], дают 3400 ± 500 *кал/моль* (±14,4%) как среднюю величину для теплоты растворения $PbSeO_4$ в воде от 0 до 50°. Таким образом, вычисления теплот растворения $PbSeO_4$

Таблица 1

**Активность насыщенных растворов и теплота растворения $PbSeO_4$**

| Температура в °С | Растворимость $PbSeO_4$ в *моль/л* | $\gamma$ | ln *La* | Теплота растворения в узких интервалах температур в *кал/моль* | Средняя теплота растворения в интервалах от 0 до 50° в *кал/моль* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $3{,}42 \cdot 10^{-4}$ | 0,8408 | —7,09245 | | |
| 15 | $4{,}05 \cdot 10^{-4}$ | 0,8282 | —6,94886 | 3750 | 3780±400 |
| 25 | $4{,}67 \cdot 10^{-4}$ | 0,8166 | —6,84147 | 4210 | (±10,6%) |
| 35 | $5{,}25 \cdot 10^{-4}$ | 0,7994 | —6,75359 | 3680 | |
| 50 | $6{,}04 \cdot 10^{-4}$ | 0,7939 | —6,63811 | 3550 | |

по температурным коэффициентам растворимости приводят к результатам с ошибкой 10—15%.

Для получения данных с меньшей погрешностью производились калориметрические определения с использованием установки, описанной в работе по селенату стронция. При измерениях теплот осаждения селената свинца в калориметрический стакан вводился водный раствор

нитрата свинца, а в ампулу 7,07 *М* — раствор селеновой кислоты, содержащей ~0,2% $H_2SeO_3$. В начале главного периода ампула раздавливалась стеклянной палочкой и кислота реагировала с раствором нитрата свинца. Продолжительность главного периода во всех случаях не превышала 2—2,5 мин. Определение водяного числа производилось в конце каждого опыта. Поправка на радиацию вносилась, как обычно, по формуле Реню — Пфаундлера — Усова; величина ее колебалась в пределах от 0 до 0,30%.

Ввиду отсутствия в литературе точных данных о теплоте разбавления 7,07 *М* селеновой кислоты, с получением растворов используемых нами концентраций (разбавление 1 : 850), нами предварительно были произведены соответствующие измерения, результаты которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Теплота разбавления 7,07 *М* раствора $H_2SeO_4$ (до концентрации 1 : 850)**

| № опыта | Вес воды в г | Вес чистой $H_2SeO_4$ в ампуле (3 мл, 7,07*М* раствора) в г | Подъем температуры при растворении (испр.) в °С | Поправка на радиацию в% | Подъем температуры при определении водяного числа (испр.) в °С | Поправка на радиацию в % | Теплота разбавления ($Q_{разб.}$) в *ккал/моль* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 320 | 3,0753 | 0,339 | 0 | 0,773 | 0,63 | 5,92 |
| 2 | 320 | 3,0753 | 0,340 | 0,20 | 0,936 | 0,66 | 5,92 |
| | | | | | | Среднее | 5,92±0% |

Полученная величина использовалась для определения теплоты осаждения селената свинца, которая вычислялась по разности:

$$Q_{осажд} = Q_{реакции} - Q_{разб}$$

В табл. 3 приведены результаты определений теплоты осаждения $PbSeO_4$ из водных растворов в больших калориях (при 25°). В среднем мы принимаем теплоту осаждения 3,84±0,07 *ккал/моль* (±1,85%).

Таблица 3

**Теплота осаждения селената свинца (теплота образования $PbSeO_4$ из водных ионов)**

| № опыта | Вес в г: чистой $H_2SeO_4$ в ампуле | Вес в г: $Pb(NO_3)_2$ | Вес в г: раствора $Pb(NO_3)_2$ | Подъем температуры при реакции (испр.) в °С | Поправка на радиацию в % | Подъем температуры при определении водяного числа (испр.) в °С | Поправка на радиацию в % | Теплота в *ккал/моль*: реакции | Теплота в *ккал/моль*: осаждения |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3,0753 | 7,0275 | 325 | 0,563 | 0,15 | 1,053 | 0,40 | 9,71 | |
| 2 | 3,0753 | 7,0275 | 325 | 0,570 | 0,24 | 0,746 | 0,49 | 9,68 | |
| 3 | 3,0753 | 7,0276 | 325 | 0,572 | 0,17 | 0,974 | 0,50 | 9,77 | |
| 4 | 3,0753 | 7,0275 | 325 | 0,576 | 0,002 | 0,637 | 0,20 | 9,79 | |
| 5 | 3,0753 | 7,0274 | 325 | 0,576 | 0,03 | 0,790 | 0,64 | 9,83 | |
| | | | | | Среднее | | | 9,76± ±0,07(±0,75%) | 3,84±0,07 (±1,85 %) |

Рентгенограмма Дебая — Шеррера полученного в калориметре осадка полностью совпала с рентгенограммой ранее синтезированного селената свинца.

Комбинируя полученную величину $Q_{осажд}$ (—3,84 *ккал/моль* с применением термохимического правила знаков) с данными для теплотообразо-

вания ионов $Pb^{2+}_{aq\infty}$ и $SeO^{2-}_{4aq\infty}$ по последней сводке термодинамических констант [4], получаем для теплоты образования из элементов $PbSeO_{4крист}$ · · $\Delta H_{298} = -148{,}75$ *ккал/моль*.

Согласно последним определениям [11], произведение активности селената свинца в воде при 25° $La = \gamma^2 L_p = 0{,}816 \cdot 2{,}18 \cdot 10^{-7} = 1{,}45 \cdot 10^{-7}$, откуда для реакции:

$$Pb^{2+} + SeO_4^{2-} = PbSO_{4крист} \tag{1}$$

$$\Delta F = RT \ln La = -9294 \text{ кал.}$$

Используя же свободные энергии образования селенат-иона и иона свинца [4], получаем для процесса:

$$Pb_{крист} + Se_{крист} + 2O_{2_{газ}} = PbSeO_{4_{крист}} \tag{2}$$

$\Delta F = -120 \cdot 524$ *кал* $= -120{,}5$ *ккал/моль*, против $-119\,000$ *кал* по прежним данным [1].

Полученный материал дает возможность провести некоторые расчеты энтропии; ее изменение в реакции (2) равно:

$$\Delta S = \frac{-148\,750 + 120\,524}{298} = -94{,}71 \text{ энтр. ед.}$$

Учитывая значения абсолютных энтропий селена, кислорода и металлического свинца [4], вычисляем для селената свинца:

$$S_{298} = 28{,}81 \text{ энтр. ед.}$$

Значение энтропии $PbSeO_4$ позволяет использовать уравнение (1) для нахождения энтропии водного селенат-иона. Изменение энтропии в реакции (1) равно:

$$\Delta S = \frac{-3840 + 9294}{298} = 18{,}30 \text{ энтр. ед.}$$

Используя значение энтропии водного иона свинца [4] и вычисленное нами значение энтропии кристаллического селената свинца, получаем для энтропии водного селенат-иона:

$$(SeO^{2-}_{4aq})\, S_{298} = 5{,}41 \text{ энтр. ед.,}$$

т. е. величину, близкую к полученной по селеновой кислоте и селенату стронция.

Если рассматривать твердый селенат свинца как ионное соединение, то можно вычислить [12] как энтропию иона $SeO_4^{2-}$ в кристаллической решетке, так и энтропию растворения иона $SeO_4^{2-}$ при переходе его из кристалла в раствор:

$$S_{PbSeO_4} = 28{,}81 \text{ энтр. ед.}; \qquad S_{Pb^{2+}} = 13{,}0 \text{ энтр. ед.}$$

$$S_{SeO_4^{2-}} = 28{,}81 - 13{,}0 = 15{,}81 \text{ энтр. ед.}$$

$$SeO_4^{2-} : \Delta S_L^i = S^i_{aq} - S^i_{тв} = 5{,}41 - 15{,}81 = -10{,}40 \text{ энтр. ед.}$$

Используя методику расчета, описанную в работе [13], можно дать и теоретическую оценку теплоты растворения $PbSeO_4$; она равна 3300 *кал/моль*.

Селенат бария. Для измерения теплот осаждения селената бария в калориметрический сосуд вводился водный раствор хлористого бария, а в ампулу также 7,07 *M* раствор селеновой кислоты, содержащей ~0,2% $H_2SeO_3$. Продолжительность главного периода не превышала 1,5—2 мин. Предварительно была измерена теплота разбавления 7,22 *M*

$H_2SeO_4$ с получением растворов, используемых в последующих опытах концентраций (разбавление 1 : 475). Результаты представлены в табл. 4. По величине $Q_{разб}$ вычислялась по предыдущему теплота осаждения селената бария.

В табл. 5 приведены результаты определений теплоты осаждения $BaSeO_4$ из водных растворов при 25°. Комбинируя полученную величину (—5,24 *ккал* с применением термохимического правила знаков) с данными

Таблица 4

**Теплота разбавления 7,22 *М* раствора селеновой кислоты (до концентрации 1 : 475)**

| № опыта | Вес в г | | Подъем температуры при растворении (испр.) в °C | Поправка на радиацию в % | Подъем температуры при определении водяного числа (испр.) в °C | Поправка на радиацию в % | Теплота разбавления $Q_{разб.}$ в *ккал/моль* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | воды | чистой $H_2SeO_4$ в ампуле | | | | | |
| 1 | 320 | 5,2315 | 0,563 | 0,54 | 1,236 | 0,10 | 5,73 |
| 2 | 320 | 5,2315 | 0,562 | 0,27 | 1,047 | 0,30 | 5,78 |
| | | | | | Среднее | | 5,75±0,03 (±0,5%) |

Таблица 5

**Теплота осаждения селената бария (теплота образования $BaSeO_4$ из водных ионов)**

| № опыта | Вес в г | | | Подъем температуры при реакции (испр.) в °C | Поправка на радиацию в % | Подъем температуры при определении водяного числа (испр.) в °C | Поправка на радиацию в % | Теплота в *ккал/моль* | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | чистой $H_2SeO_4$ в ампуле | $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ | раствора $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ | | | | | реакции | осаждения |
| 1 | 5,2315 | 8,8148 | 325,2 | 1,105 | 0,50 | 0,915 | 0,57 | 10,97 | |
| 2 | 5,2315 | 8,8137 | 325,0 | 1,082 | 0,16 | 0,767 | 0,01 | 10,93 | |
| 3 | 5,2315 | 8,8150 | 325,0 | 1,108 | 0,44 | 0,868 | 0,19 | 11,03 | |
| 4 | 5,2315 | 8,8160 | 325,0 | 1,107 | 0,95 | 0,914 | 0,10 | 10,94 | |
| 5 | 5,2315 | 8,8169 | 325,0 | 1,105 | 0,70 | 1,043 | 0,32 | 11,06 | |
| | | | | | | Среднее (+0,45%) | | 10,99 ±0,05 | 5,24±0,07 (±1,3%) |

для теплот образования ионов $Ba^{2+}_{aq\infty}$ и $SeO^{2-}_{4aq\infty}$ по последней сводке термодинамических констант [4], получаем для теплоты образования из элементов $BaSeO_{4крист}$

$$\Delta H_{298} = -279{,}21 \text{ ккал/моль}.$$

Используя свободные энергии образования селенат-иона и иона бария, рекомендуемые в указанном выше справочнике [4], и такую же величину для реакции:

$$Ba^{2+} + SeO_4^{2-} = BaSeO_4; \quad (3)$$

$$\Delta F_{298} = -9680 \text{ кал};$$

получаем для процесса:

$$Ba_{крист} + Se_{крист} + 2O_{2газ} = BaSeO_{4крист} \quad (4)$$

$$\Delta F_{298} = -249\,100 \text{ кал},$$

против — 248 650 *кал* по прежним данным [2].

Отсюда изменение энтропии в реакции (4) равно:

$$\Delta S = \frac{-279\,210 + 249\,100}{298} = -100{,}94 \text{ энтр. ед.}$$

Учитывая значения абсолютных энтропий селена, кислорода и бария [4], получаем для селената бария:

$$S_{298} = 23{,}06 \text{ энтр. ед.}$$

Изменение энтропии в реакции (3) равно:

$$\Delta S = \frac{-5240 + 9680}{298} = 14{,}90 \text{ энтр. ед.}$$

Используя значение энтропии водного иона бария [4] и вычисленное нами значение энтропии кристаллического $BaSeO_4$, получаем для энтропии водного селенат-иона значение:

$$SeO^{2-}_{4aq}, \qquad S_{298} = 5{,}16 \text{ энтр. ед.,}$$

близкое с такой же величиной (5,41 энтр. ед.), полученной выше по селенату свинца.

Используя значение энтропии иона бария в кристаллической решетке (11,4 энтр. ед. [13]), получаем для энтропии иона $SeO_4^{2-}$ в твердой соли:

$$S_{SeO_4^{2-}} = 23{,}06 - 11{,}4 = 11{,}66 \text{ энтр. ед.}$$

Отсюда энтропия растворения иона $SeO_4^{2-}$ при переходе его из кристалла в раствор:

$$S_{SeO_4^{2-}} = 5{,}16 - 11{,}66 = -6{,}5 \text{ энтр. ед.}$$

Теоретическая оценка теплоты растворения $BaSeO_4$ [13] приводит к величине 6000 *кал/моль*.

В одной из наших прежних работ [14] вычислены теплота растворения селената таллия ($Tl_2SeO_4$) в воде (10,30 *ккал/моль*), изменение свободной энергии при образовании кристаллической соли из водных ионов (—5948 *кал*), теплота образования кристаллического селената таллия из элементов (—152,84 *ккал/моль*) и изменение свободной энергии в этом же процессе (—126,88 *ккал/моль*) при стандартных условиях.

Эти величины дают возможность провести некоторые расчеты энтропии; ее изменение в реакции:

$$2Tl_{крист} + Se_{крист} + 2O_{2\,газ} = Tl_2SeO_{4\,крист},$$

$$\Delta S_{298} = \frac{-152\,840 + 126\,880}{298} = -87{,}1 \text{ энтр. ед.,}$$

а учитывая значение энтропии селена, кислорода и металлического таллия [4], вычисляем для селената таллия:

$$S_{298} = 51{,}70 \text{ энтр. ед.}$$

Применяя приведенные выше данные для реакции образования кристаллического селената таллия из его водных ионов, а также используя значение энтропии водного иона таллия [4], получаем следующее значение энтропии селенат-иона в воде:

$$S_{298} = 5{,}50 \text{ энтр. ед.}$$

Сопоставляя значения энтропий водного селенат-иона, найденные по селеновой кислоте и различным селенатам, получаем среднее значение для энтропии селенат-иона в воде (табл. 6) при стандартных условиях.

Сопоставление значений абсолютных энтропий $PbSeO_4$, $BaSeO_4$ и $SrSeO_4$ (18,12 энтр. ед.) с такими же величинами для $PbSO_4$, $BaSO_4$ и $SrSO_4$ (4) показывает, что энтропии селеновокислых солей меньше, чем энтропии соответствующих сульфатов. В свое время Латимер [15] наметил путь вычисления абсолютных энтропий твердых тел, исходя из предположения об определяющем влиянии массы атома на энтропию ($S_{298} = {}^2/_3 R \ln A - 0{,}94$). Однако далеко не всегда это правило оправдывается даже качественно Так, например, абсолютная энтропия карбоната натрия больше такой же величины для метасиликата натрия, хотя атомный вес кремния больше атомного веса углерода. То же самое мы имеем у $BaCO_3$ и $BaSiO_3$, $Mg_3(PO_4)_2$ и $Mg_3(AsO_4)_2$ [16] и др. Такие отклонения представляются довольно естественными, поскольку энтропия кристаллической решетки должна зависеть не только от масс, но и от характера связи между частицами твердого тела, которые очень часто меняются не симбатно с атомными весами.

Таблица 6

**Значения энтропии водного селенат-иона по различным соединениям**

| Соединение | $H_2SeO_4$ | $SrSeO_4$ | $BaSeO_4$ | $Tl_2SeO_4$ | $PbSeO_4$ | Среднее |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $SeO^{2-}_{4aq}$, $S_{298}$ энтр. ед. | 5,70 | 5,48 | 5,16 | 5,50 | 5,41 | 5,45±0,30 |

В случае селенатов мы также имеем явное неподчинение правилу Латимера. Очень возможно, что это обусловлено изменением характера связи, что отражается и на растворимости селеновокислых солей. Подтверждением этому служит то, что рассчитанная Латимером энтропия селената бария, будучи использована для вычисления растворимости этой соли, приводит к оценке, приблизительно в 1000 раз (в единицах $L_p$) отличающейся от растворимости, найденной из опыта [16, 2].

В заключение выражаем благодарность студенту Е. И. Финкельштейну за участие в экспериментальной части работы.

## ВЫВОДЫ

1. В результате измерений, описанных в нашей статье, найдено: для реакции

$$Ba_{тв} + Se_{тв} + 2O_2 = BaSeO_4,$$

$$\Delta H_{298} = -279{,}2 \text{ ккал/моль} \quad \text{и} \quad \Delta F_{298} = -249{,}1 \text{ ккал/моль},$$

для реакции

$$Pb_{тв} + Se_{тв} + 2O_2 = PbSeO_4$$

$$\Delta H_{288} = -148{,}7 \text{ ккал/моль} \quad \text{и} \quad \Delta F_{298} = -120{,}5 \text{ ккал/моль}.$$

2. Из термодинамических данных для $H_2SeO_4$, $SrSeO_4$, $BaSeO_4$ $PbSeO_4$ и $Tl_2SeO_4$ среднее значение энтропии водного иона $SeO_4^{2-}$ составляет

$$S = 5{,}5 \pm 0{,}3 \text{ энтр. ед.}$$

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
5.VII 1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский и Н. М. Селиванова, Ж. физ. химии 23, 1508 (1949).
2. Н. М. Селиванова и А. Ф. Капустинский, Ж. физ. химии 26, 565 (1953).
3. M. S. Sherill, E. F. Izard, J. Amer. Chem. Soc. 50, 1665 (1928).
4. F. Rossini, D. Wagman, W. Evans, S. Levine, I. Iaffe, Selected values of chemical thermodynamic properties, Bureau of standars, Washington, 1952.
5. Н. М. Селиванова и Г. А. Зубова, Ж. физ. химии (в печати).
6. M. K. Metzner, Compt. Rend. 123, 999 (1896).
7. M. K. Metzner, Ann. Chim. Phys. 15, (7), 203 (1898).
8. I. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. Bd. II, Leipzig, 1882, стр. 269.
9. J. Jannek, I. Meyer, Z. anorgan. und allgem. Chem. 83, 51 (1913).
10. Н. М. Селиванова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева 17, 34 (1952).
11. Н. М. Селиванова и Р. Я. Богуславский, Ж. физ. химии 29, 128(1955).
12. D. F. Adams, L. I. Gilberston, Industr. and Engng. Chem. 14, 926 (1942).
13. А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский, Ж. физ. химии 22, 1272 (1948).
14. Н. М. Селиванова, Ж. физ. химии 32, 1277 (1958).
15. W. Latimer, J. Amer. Chem. Soc. 43, 818 (1921).
16. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, перев. под ред. К. В. Астахова, М., 1954.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*Л. В. ЛАДЕЙНОВА*

# ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

## СООБЩЕНИЕ 20. СИНТЕЗ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЦИНКА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА $ZnO_2 \cdot H_2O$

В литературном обзоре [1] по получению перекисных соединений цинка в условиях лаборатории и производства указывается ряд методов получения продукта, исходя из растворов: солей цинка, гидроокисей аммония (калия) и перекиси водорода. Целью данной работы является выбор метода и разработка условий приготовления перекиси цинка, используя растворы солей цинка, аммиака, перекиси водорода и исследование свойств полученного продукта.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разработав метод приготовления $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$ из гидроокиси цинка и перекиси водорода [1], было проведено исследование по приготовлению перекисных соединений цинка из растворов по двум методикам.

Для получения $ZnO_2 \cdot H_2O$ к раствору смеси аммиака и перекиси водорода при непрерывном перемешивании приливался тонкой струей раствор азотнокислого цинка. Условия проведения опытов и полученные результаты представлены в табл. 1.

Как показывает опыт № 1, применение концентрированной перекиси водорода нецелесообразно, так как получается вязкая нефильтрующаяся масса. Продукты, полученные в опытах № 2—5, 7, близки по составу к $ZnO_2 \cdot H_2O$ (фиг. 1), и для них можно предположить следующий ход реакции:

$$Zn(NO_3)_2 + 6NH_4OH \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 2NH_4NO_3 + 2H_2O;$$

$$[Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2O_2 + 3H_2O \rightarrow ZnO_2 \cdot H_2O + 4NH_4OH.$$

Из опытов № 6, 7″ видно, что при промывании абсолютным спиртом и эфиром продукты, близкие по составу к $ZnO_2 \cdot H_2O$, изменяются в направлении к $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$ (фиг. 1). Вероятнее всего, при этом $ZnO_2 \cdot H_2O$, или как это соединение представляют исследователи [2, 3] в виде гидроперекиси $Zn\langle^{OOH}_{OH}$, при действии абсолютного спирта и эфира дегидратируется:

$$2\,Zn\langle^{OOH}_{OH} \rightarrow \begin{matrix} Zn-OOH \\ | \\ O \\ | \\ Zn-OOH \end{matrix} + H_2O.$$

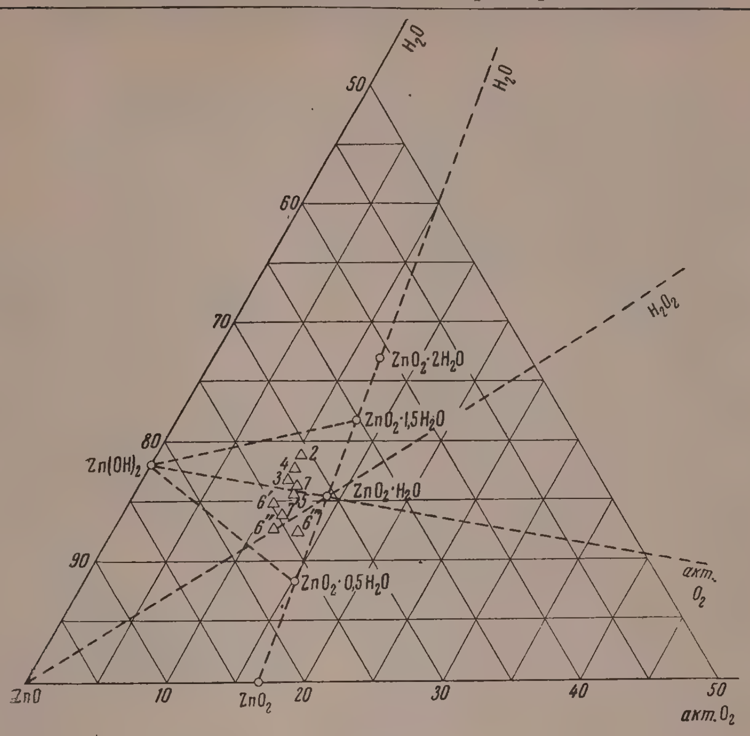
с образованием полугидрата перекиси цинка.

Таблица 1

**Данные опытов по получению $ZnO_2 \cdot H_2O$**

| № опыта | Исходные вещества | | | Температура опыта в °С | Состав полученного продукта в % | | | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2O_2$ | $NH_4OH$ в *мл* | $Zn(NO_3)_2$ в *г* | | ZnO | $^1/_2O_2$ | $H_2O$ | |
| 1 | 30 *мл* 78% | 5 | 5 | —5 | — | — | — | Вязкий продукт, нефильтрующийся, вследствие этого не анализировался |
| 2 | 30 *мл* 30% | 5 | 5 | +18 | 70,86 | 10,31 | 18,23 | Вакуум-сушка при 50° |
| 3 | 40 *мл* 30% | 8 | 7 | 0 | 72,61 | 10,73 | 16,66 | Вакуум-сушка при 30° |
| 4 | 80 *мл* 30% | 16 | 14 | +18 | 71,63 | 10,63 | 18,01 | Вакуум-сушка при 100° |
| 5 | 80 *мл* 30% | 16 | 14 | +18 | 72,77 | 11,40 | 15,83 | Вакуум-сушка при 30°, толщина слоя — 2 *мм* |
| 6 | 80 *мл* 30% | 16 | 14 | +18 | 74,52 | 10,40 | 15,08 | Фракция I, осадок, осевший на дно при фильтровании. Промывка абс. спиртом, эфиром. Вакуум-сушка при 30° |
| | | | | | 75,69 | 11,54 | 12,77 | Фракция II, суспензия над фр. I. Промывка абс. спиртом, эфиром. Вакуум-сушка при 30° |
| | | | | | 74,40 | 13,34 | 12,26 | Фракция III, суспензия над фр. II. Промывка абс. спиртом и эфиром. Вакуум-сушка при 30° |
| 7′ | 80 *мл* 30% | 16 | 14 | +18 | 72,39 | 11,19 | 16,45 | Часть продукта отделялась от маточника на центрифуге. Вакуум-сушка при 40° |
| 7″ | | | | | 74,51 | 11,52 | 13,97 | Часть продукта отделялась от маточника на центрифуге. Промывка абс. спиртом, эфиром. Вакуум-сушка при 40° |
| Состав $ZnO_2 \cdot H_2O$ | | | | | 70,53 | 13,83 | 15,60 | |

Для получения $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$ к раствору азотнокислой соли цинка прибавлялся раствор щелочи до выпадения гидроокиси цинка и затем добавлялся избыток щелочи до полного растворения осадка. Полученный раствор при перемешивании вливался в раствор перекиси водорода. При применении большого избытка KOH для получения цинкатных растворов и их взаимодействия с 30%-ной $H_2O_2$ получался продукт в виде вязкой суспензии. После вакуум-сушки при 70° продукт показал лишь


H₂O
H₂O
H₂O₂
50
60
70
80
90
ZnO
10
ZnO₂
20
30
40
50
акт. O₂
Zn(OH)₂
ZnO₂·2H₂O
ZnO₂·1,5H₂O
ZnO₂·H₂O
ZnO₂·0,5H₂O
акт. O₂

Фиг. 1

Фиг. 2

Таблица 2

**Данные опытов по получению $ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$**

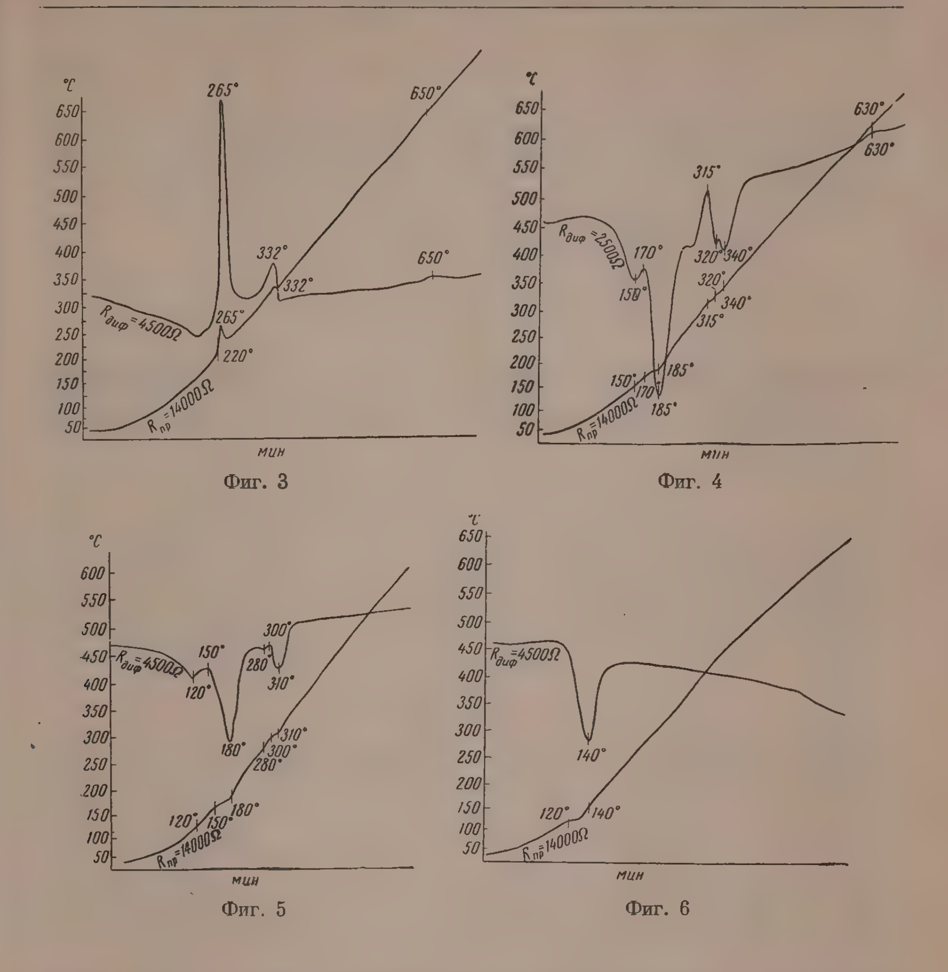
| № опыта | Исходные вещества | | | Температура опыта в °С | Состав полученного продукта в % | | | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2O_2$ | $NH_4OH$ | $Zn(NO_3)_2$ в *г* | | ZnO | $^1/_2O_2$ | $H_2O$ | |
| 2 | 30 *мл* 80% | 35 *мл* 12,5% | 7 | 0 | 76,66 | 12,00 | 11,34 | Вязкая суспензия, промывка дист. водой, эфиром. Вакуум-сушка при 100° |
| 3 | 30 *мл* 80% | 35 *мл* 12,5% | 7 | 0 | 75,49 | 11,43 | 13,08 | Фильтрование и промывка также при 0°. Вакуум-сушка при 70° |
| 4 | 90 *мл* 30% | 35 *мл* 1,9% | 5 | 18 | 75,36 | 10,67 | 13,97 | Получали Zn $(OH)_2$, а затем ее растворяли аммиаком, и полученный раствор приливали в $H_2O_2$. Вакуум-сушка при 70° |
| 5′ | 270 *мл* 30% | 115 *мл* 1,9% | 15 | 18 | 74,61 | 12,61 | 12,78 | Продукт отделялся от маточника на центрифуге и 1-я часть высушивалась в вакуум-суш.-шкафу при 35—40° |
| 5″ | | | | | 75,17 | 12,59 | 12,24 | 2-я часть продукта промывалась абс. спиртом и эфиром. Вакуум-сушка при 35—40° |
| Состав $ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$ | | | | | 76,50 | 15,04 | 8,46 | |

6,52% активного кислорода. В последующих опытах применялся $NH_4OH$. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Данные по составу полученных продуктов показывают, что они близки к $ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$ (фиг. 2). Как показывает опыт № 5, промывание абсолютным спиртом и эфиром не обезвоживает $ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$.

Термическое исследование $ZnO_2 \cdot H_2O$, или $Zn\begin{smallmatrix}\diagup OOH, \\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ проводилось путем снятия кривых нагревания на пирометре Курнакова Pt — Pt — Rh термопарой со скоростью нагревания 4—5° в минуту. Навеска 0,7—0,8 *г*. Состав продукта: ZnO 71,63%; $^1/_2O_2$ 10,36%; $H_2O$ 18,01%. Кривые нагревания (фиг. 3) показали наличие двух экзотермических эффектов при 265 и 332° и менее ясно при 650°. Продукт начинает бурно разлагаться при 220° с выделением воды и активного кислорода. Температура второго экзотермического эффекта 332° совпадает с температурой второго экзотермического эффекта на кривых нагревания свежеприготовленной $Zn(OH)_2$ (фиг. 4), отвечающей образованию активной формы окиси цинка.

Кривые нагревания гидроокиси цинка, выдержанной в эксикаторе в течение года (фиг. 5), показывают наличие небольшого экзотермического эффекта при 330°, а продукты, выдержанные в тех же условиях более года, не имеют подобного экзотермического эффекта (фиг. 6). Это подтверждает известную способность гидроокиси цинка к изменению своей структуры при хранении (явление «старения»). Экзотермический эффект при 650° связан с переходом активной формы окиси цинка в неактивную форму (фиг. 4). Кривые нагревания $ZnO_2 \cdot H_2O$ (фиг. 7) состава ZnO




Фиг. 3

Фиг. 4

Фиг. 5

Фиг. 6

71,63%; $^1/_2O_2$ 10,36%; $H_2O$ 18,01% сняты одновременно с учетом объема выделившегося газа.

Как показывают исследования, бурное выделение кислорода совпадает с экзотермическим эффектом при 305°. Экзотермическому эффекту при 315° отвечает на кривой выделение газа второй вертикальный участок. Охлажденный продукт после записи имел сиреневый оттенок. Для продукта, близкого по составу к $ZnO_2 \cdot H_2O$, после нагревания до определенных температур, был проведен химический анализ (табл. 3).

Таблица 3

**Состав продукта после нагревания до различных температур**

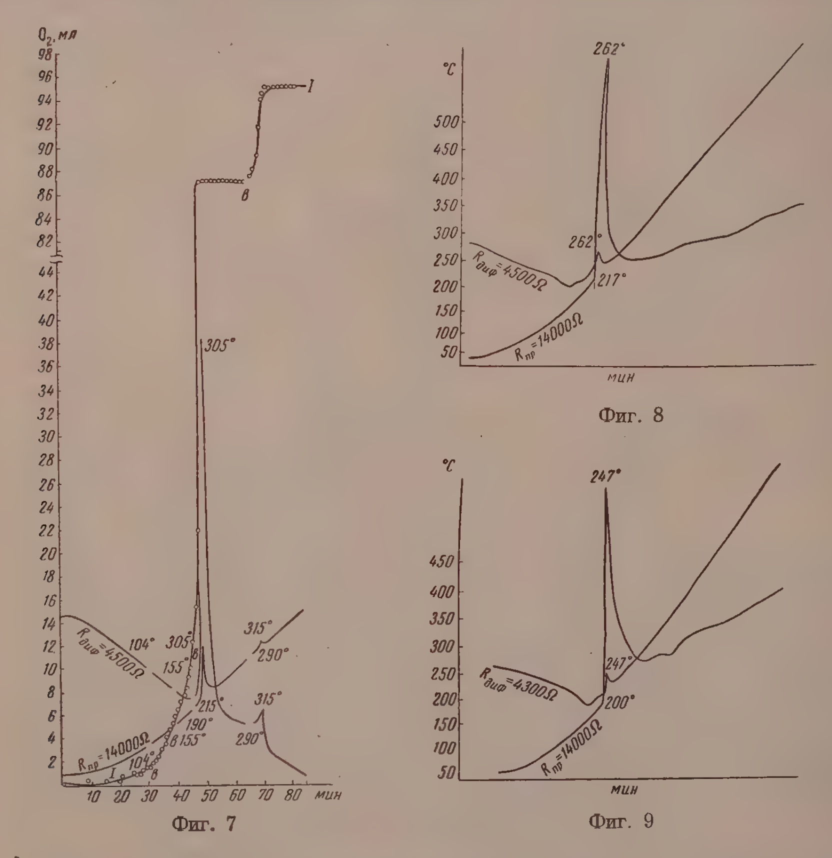
| Температура в °C | Состав продукта в % | | |
|---|---|---|---|
| | ZnO | $^1/_2O_2$ | $H_2O$ |
| 18 | 76,16 | 11,41 | 12,43 |
| 280 | 96,35 | 0,00 | 3,65 |
| 340 | 98,91 | 0,00 | 1,09 |

Как видно из данных табл. 3, продукт после нагревания до 280° не содержит активного кислорода. Продукт, близкий по составу к $ZnO_2 \cdot H_2O$, промытый абсолютным спиртом и эфиром, показал кривые нагревания (фиг. 8), подобные $ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$ (фиг. 9), полученному по второй методике, причем после остывания продукт имел желтый цвет. Объяснения эффектов на кривых нагревания $ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$ даны раньше [4].

Если рассматривать $ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$ в виде $Zn\langle^{OOH}_{O}\ {}^{HOO}\rangle Zn$ [5] как гидроперекись, то ее разложение при нагревании в соответствии с ранее проведенной расшифровкой термических эффектов можно представить так:

$$\begin{matrix} Zn - OOH \\ | \\ O \\ | \\ Zn - OOH \end{matrix} \longrightarrow 2ZnO + {}^1/_2\,O_2 + H_2O.$$

Аналогично для $ZnO_2 \cdot H_2O$, или $Zn\langle^{OOH}_{OH}$, как представителя соединения, совмещающего свойства гидроокиси и гидроперекиси цинка, при




Фиг. 7

Фиг. 8

Фиг. 9

термическом разложении обнаруживаются свойства, характерные для гидроперекиси (эффект при 220° с выделением воды и активного кислорода) и гидроокиси (эффект при 330°), отвечающий возникновению активной формы окиси цинка. Соответственно можно полагать, что разложение $ZnO_2 \cdot H_2O$, или $Zn\langle^{OOH}_{OH}$, при нагревании проходит в две стадии, идущие одновременно...

В первой стадии при 220° начинается разложение гидроперекисной группы с выделением активного кислорода

$$Zn\langle^{OOH}_{OH} \rightarrow {}^{1}/{}_{2}\,O_2 + Zn(OH)_2.$$

Во второй — оставшаяся $Zn(OH)_2$ разрушается с выделением воды и появлением при 330° активной формы окиси цинка

$$Zn\langle^{OH}_{OH} \rightarrow ZnO + H_2O.$$

Вероятнее всего обе стадии разложения идут при 220°. Суммарный процесс разложения $ZnO_2 \cdot H_2O$ можно представить реакцией:

$$Zn\langle^{OOH}_{OH} \rightarrow ZnO + {}^{1}/{}_{2}\,O_2 + H_2O.$$

Снятие рентгенограммы $ZnO_2 \cdot H_2O$ проводилось в камерах для поликристаллов на излучении Cu $k$ $\alpha$ с никелевым фильтром на аппарате УРС-7. Данные рентгенограммы для $ZnO_2 \cdot H_2O$ хорошо совпадают с данными для $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$ [5]. Для продукта, близкого по составу $ZnO_2 \cdot H_2O$ и нагретого до 280, 340 и 500°, также были сняты рентгенограммы, которые весьма близки с данными рентгенограммы для $ZnO$ [5].

## ВЫВОДЫ

1. Разработан метод и получены перекисные соединения цинка состава: $ZnO_2 \cdot H_2O$ и $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$ из растворов солей цинка и перекиси водорода.

2. Обезвоживание $ZnO_2 \cdot H_2O$ абсолютным спиртом и эфиром приводит к образованию $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$.

3. Исследование свойств полученных соединений показывает, что $ZnO_2 \cdot H_2O$ и $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$ можно рассматривать как соединения с гидроперекисной структурой:

$$Zn\langle^{OOH}_{OH} \quad \text{и} \quad \begin{array}{l} Zn - OOH \\ | \\ O \\ | \\ Zn - OOH \end{array}$$

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
15.VII.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Макаров и Л. В. Ладейнова, Ж. неорган. химии 1, 2708 (1956).
2. T. P. Pierron, Bull. Soc. Chim. France, № 3—4, 291 (1940).
3. E. Moles, Inst. Ibys. Madrid, Spain, Rev., Ibys., 4, № 6, 1 (1946).
4. С. З. Макаров и Л. В. Ладейнова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 139.
5. Л. В. Ладейнова, Диссертация, М., 1954.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*А. Н. ФРУМКИН и Э. А. АЙКАЗЯН*

# КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Реакция ионизации молекулярного водорода на платиновом электроде представляет значительный интерес. Однако исследование ее механизма встречает ряд затруднений, в особенности в случае гладких электродов. Так, высокая чувствительность поверхностного состояния платины к условиям опыта (предварительная обработка электрода, чистота растворов и т. д.) значительно ухудшает воспроизводимость экспериментальных данных. Далее процесс ионизации водорода на платине протекает с большой скоростью. Поэтому в обычных условиях поляризации и размешивания скорость суммарного процесса лимитируется диффузией водорода к поверхности электрода. В результате большое количество выполненных работ [1—20] не привело еще к однозначным результатам по механизму этой реакции.

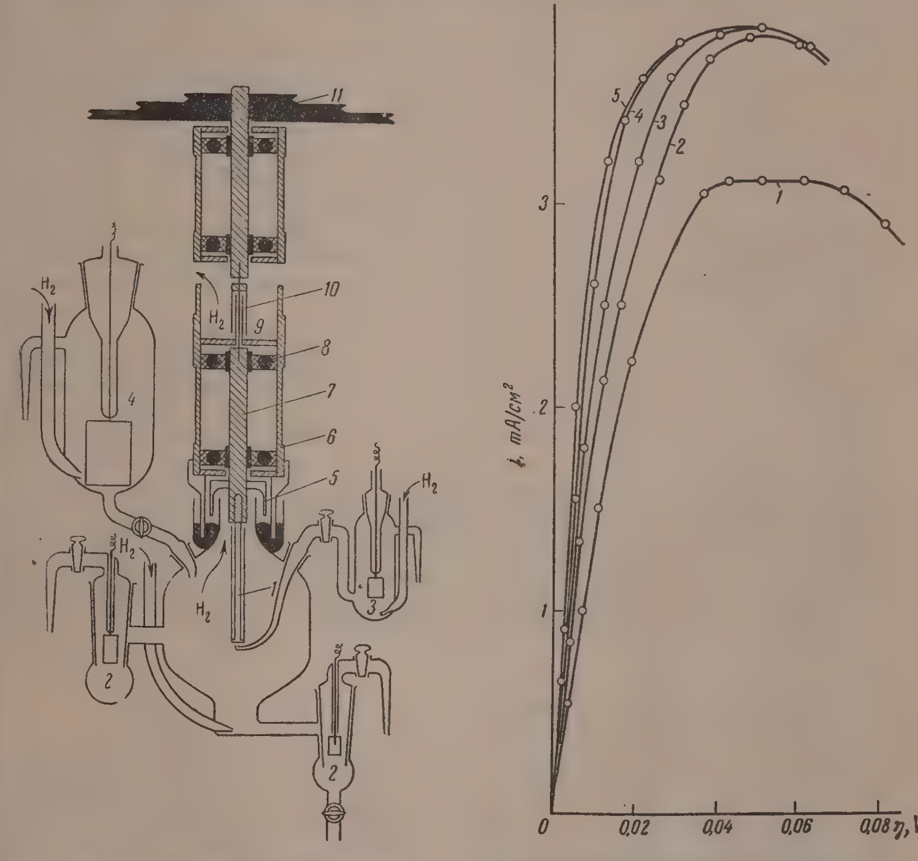
В настоящей работе методом снятия поляризационных кривых изучалась кинетика ионизации водорода на вращающемся дисковом Pt-электроде в растворах различного состава. Растворы, использованные в работе, содержали ионы водорода (или ионы $OH^-$) в высокой концентрации, значительно превышавшей концентрацию растворенного $H_2$; изменениями концентрации ионов водорода в околоэлектродном слое, вызванными прохождением тока, можно было поэтому пренебречь. Электрод в виде вращающегося диска в силу его некоторых особенностей [21] был нами выбран в качестве наиболее удобного для исследования перехода из диффузионной в кинетическую область. Часть полученных результатов была уже опубликована ранее в [16].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема прибора изображена на фиг. 1. Поляризация исследуемого электрода *1* производилась в центральной части электролитической ячейки при помощи двух вспомогательных электродов *2* из платинированной платины. Перед подачей в ячейку электролит в сосуде *4* насыщался водородом и тщательно очищался методом адсорбции на платинированной Pt-сетке. Электродом сравнения служил водородный электрод в том же электролите *3*. Вращение электрода осуществлялось приспособлением, конструкция которого благодаря небольшим размерам вращающихся деталей микрозатвора *9* позволяла достичь больших скоростей вращения (до 20000 *об/мин*) без нарушения герметичности системы. В качестве двигателя применялся синхронный электромотор мощностью 200 W. Исследуемый электрод, представляющий собой платиновый диск, прикрепленный на конце никелевого стержня, припаивался к стеклянной трубке таким образом, что рабочей поверхностью электрода оказывалась только нижняя поверхность Pt-диска. Исследуемые гладкий и платинированный Pt-электроды имели одинаковую геометрическую поверхность, равную 0,196 $см^2$. Истинная поверхность платинированного электрода по данным кривых заряжения превышала видимую в 25—30 раз.

С целью достижения воспроизводимых результатов исследуемый электрод подвергался обработке, заключающейся в попеременной анодной и катодной поляризации в тщательно очищенной и насыщенной водородом 1$N$ $H_2SO_4$. Чистые растворы приготавливались, как в работе [16].

Как уже было показано [16], с увеличением скорости вращения скорость ионизации водорода на гладком Pt-электроде стремится к некоторому максимальному значению. Для достижения этого предела нами измерялись поляризационные кривые ионизации молекулярного водорода на гладком Pt-электроде при высоких скоростях вращения электрода в интервале от 4000 до 20000 *об/мин* в растворах 1$N$ $H_2SO_4$, 1$N$ HCl, 1$N$ HBr и 1$N$ KJ + 0,1$N$ HCl. Такие кривые для случая 1$N$ $H_2SO_4$ изображены на фиг. 2. В случае 1$N$ HCl, 1$N$ HBr и 1$N$ KJ + 0,1$N$ HCl имеет место аналогичная картина. Плотность максимального тока составляла в случае $H_2SO_4$ 3,85 mA/*см*², HCl —2,18 mA/*см*², HBr —1,56 mA/*см*² и 1$N$ KJ + 0,1$N$ HCl — 0,48 mA/*см*². Максимальное значение тока при высоких скоростях вращения достигалось при $\eta \sim 45$ mV. Величина тока при $\eta = 45 \pm 5$ mV в случае 1$N$ $H_2SO_4$ и 1$N$ HCl оставалась посто-




Фиг. 1. Прибор для поляризации:

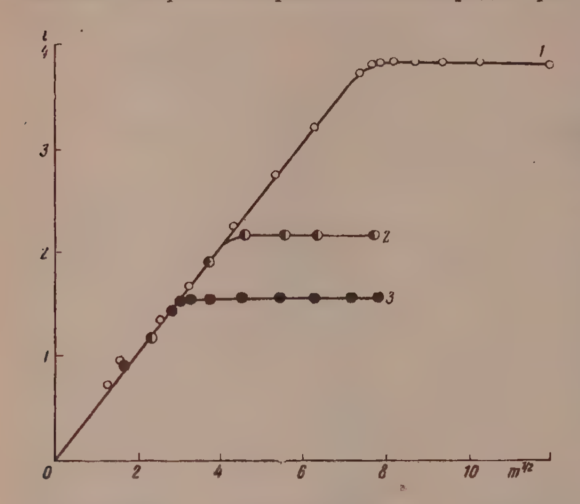
*1* — вращающийся Pt-дисковый электрод; *2* — вспомогательный электрод; *3* — электрод сравнения; *4* — сосуд для очистки и насыщения водородом исследуемых растворов; *5* — неподвижный ртутный затвор; *6* — металлический цилиндр; *7* — латунная ось; *8* — шарикоподшипник; *9* — жидкостный микрозатвор; *10* — стальная игла; *11* — шкив

Фиг. 2. Кривые ионизации молекулярного водорода в 1$N$ $H_2SO_4$ на гладком Pt-электроде:

*1* — при скорости вращения 2400 *об/мин*; *2* — 8000 *об/мин*; *3* — 10000 *об/мин*; *4* — 15000 *об/мин*; *5* — 20000 *об/мин*

янной в пределах 1% в течение 15—20 мин. В случае 1$N$ HBr за то же время наблюдалось понижение, доходившее до 8%. Для получения воспроизводимых результатов кривые снимались с примерно постоянной скоростью наложения потенциала (20—25 mV/мин.).

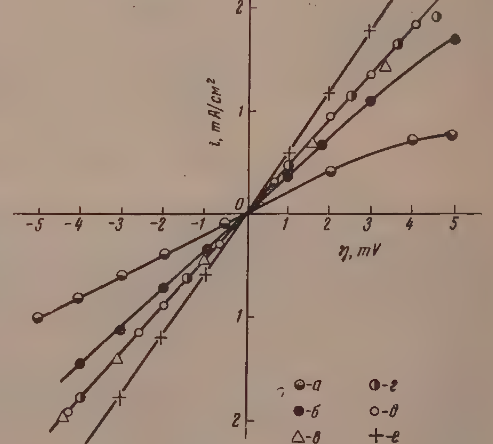
Если на оси ординат отложить значения тока, соответствующие различным скоростям вращения электрода при $\eta = 45$ mV, а на оси абсцисс — корень квадратный из числа оборотов электрода в секунду ($m^{1/2}$), то для растворов 1$N$ $H_2SO_4$, 1$N$ HCl и 1$N$ HBr в случае гладкого платинового электрода получаются кривые, изображенные на фиг. 3.




Фиг. 3. Зависимость максимального тока ($\eta = 45$ mV) от скорости вращения электрода: 1 — 1$N$ $H_2SO_4$; 2 — 1$N$ HCl; 3 — 1$N$ HBr ($m$ — число оборотов в 1 сек)

Как видно из фиг. 3, при малых скоростях вращения электрода зависимость между $i$ и $m^{1/2}$ выражается прямой линией, что характерно для процесса, кинетика которого определяется скоростью диффузии реагента к поверхности электрода [21]. В случае больших скоростей вращения электрода плотность тока не зависит от числа оборотов и определяется кинетикой самого процесса. На графике это выражается прямой линией, параллельной оси абсцисс.

Определение $i$, $\eta$ кривых при помощи платинированного Pt-электрода в растворах серной и бромистоводородной кислот показывает, что платинированный Pt-электрод по отношению к ионизации водорода ведет себя аналогично гладкому. Однако необходимы очень высокие скорости вращения электрода (15000—20000 *об/мин*), чтобы на платинированном Pt-электроде в серной кислоте достичь кинетического предела. Повышается при переходе от гладкого к платинированному электроду максимальный кинетический ток и в случае HBr. $i$, $\eta$ кривые ионизации водо-




Фиг. 4. Кривые ионизации молекулярного водорода при скорости вращения электрода 20 000 *об/мин*:

*а* — 1$N$HBr, скорость наложения потенциала 25—30 mV/мин; *б* — 1$N$HCl, скорость наложения потенциала 25—30 mV/мин; *в* — 1$N$HBr, скорость наложения потенциала 150—200 mV/*мин*; *г* — 1$N$HCl, скорость наложения потенциала 150 — 200 mV/*мин*; *д* — 1$N$ $H_2SO_4$, скорость наложения потенциала 25—30 mV/мин; *е* — 1$N$ $H_2SO_4$, скорость наложения потенциала 25—30 mV/*мин*; кривые *а*, *б*, *в*, *г*, *д* — получены на гладком электроде, *е* — на платинированном электроде

рода и разряда ионов водорода на гладком электроде для малых перенапряжений при скорости вращения 20000 *об/мин* представлены на фиг. 4. На этом же рисунке даны $i$, $\eta$ кривые ионизации и разряда на платинированном Pt-электроде в серной кислоте для малых перенапряжений при той же скорости вращения электрода.

Сравнение кривых, полученных в растворе $1N$ $H_2SO_4$ на гладком и платинированном Pt-электродах, показывает, что скорость ионизации водорода на гладком электроде достигает кинетического предела или, во всяком случае, приближается к нему, так как при одинаковой скорости подачи молекулярного водорода к поверхности платинированного и гладкого электродов на последнем скорость суммарного процесса меньше, чем на платинированном электроде. Из фиг. 4 также видно, что наклон кривых в случае HBr и отчасти HCl на гладком электроде зависит от скорости наложения потенциала. Это показывает, что состояние поверхности электрода после активации меняется во времени со скоростью, зависящей от состава раствора.

Таблица

| $1N$ Раствор | Скорость наложения потенциала в mV/мин | $R_\eta$ |
|---|---|---|
| HBr | 25—30 | 5,2 |
| HBr | 150—200 | 2,2 |
| HCl | 25—30 | 2,8 |
| HCl | 150—200 | 2,2 |
| $H_2SO_4$ | 25—30 | 2,2 |
| $H_2SO_4$ | 150—200 | 2,2 |
| NaOH | 25—30 | 59 |

Из кривых фиг. 4 видно, что зависимость $i$ от $\eta$ при малых потенциалах выражается прямой линией. В этом случае в целях сравнения удобно пользоваться отношением $\eta/i = R_\eta$, служащим характеристикой скорости суммарного процесса ионизации и разряда при потенциалах, близких к потенциалу обратимого водородного электрода. В таблице сопоставлены значения $R_\eta$ для различных растворов, найденные из наших измерений на активном гладком электроде. Как видно, при слабых поляризациях различие в природе анионов сказывается на величине $R_\eta$ только при условии, если скорость наложения потенциала не слишком велика.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Увеличение скорости вращения электрода позволяет достичь предела, при котором скорость суммарного процесса определяется некоторой кинетической стадией. Сопоставление этих данных с данными Фрумкина, Шлыгина и Эршлера [22—25] относительно адсорбции анионов на платине приводит к выводу, что кинетическое торможение процесса наступает тем раньше, чем больше адсорбируемость аниона. На торможение процесса ионизации водорода на платине адсорбцией анионов указывали уже Вике и Веблус [14]. Переход из диффузионной области в кинетическую происходит в узком интервале $m^{1/2}$. Такой резкий переход указывает на порядок реакции по водороду, близкий к нулевому.

На фиг. 5 схематически изображена зависимость $i$ от $m^{1/2}$ при $\eta = 45 \pm 5$mV. Эта зависимость выражается ломаной линией *окб'*. Как уже говорилось выше, отрезок *ок* соответствует диффузионной области, а отрезок *кб'* — кинетической. Очевидно, что при отсутствии кинетических ограничений зависимость $i$ от $m^{1/2}$ в интервале скоростей вращения от $m_k^{1/2}$ до $m_б^{1/2}$ выражалась бы пунктирной прямой *ка'*. На фиг. 5 видно, что в кинетической области с увеличением $m^{1/2}$ отношение *аб/бв* увеличивается. Смысл отношения можно пояснить при помощи уравнения для плотности тока, проходящего через вращающийся дисковый электрод [21]

$$i = Am^{1/2}([H_2]_0 - [H_2]_s) = i_d\left(1 - \frac{[H_2]_s}{[H_2]_0}\right) \quad (1)$$

если его переписать в виде

$$\frac{[H_2]_s}{[H_2]_0} = \frac{i_d - i}{i_d},$$

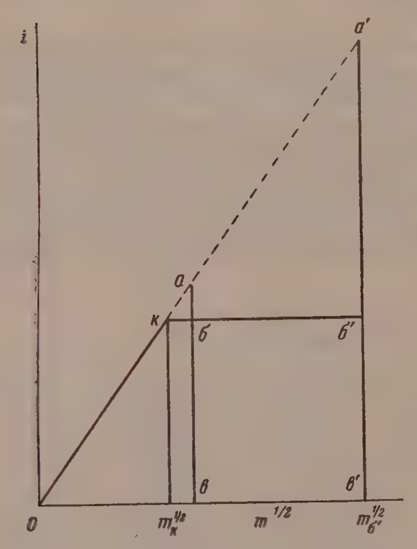
где $A$ — постоянная; $[H_2]_0$ — концентрация растворенного $H_2$ на достаточном расстоянии от электрода; $[H_2]_s$ — концентрация растворенного $H_2$ в околоэлектродном слое; $i_d$ — плотность предельного тока диффузии.

Как видно из фиг. 5,

$$\frac{[H_2]_s}{[H_2]_0} = \frac{i_d - i}{i_d} = \frac{ав - бв}{ав} = \frac{аб}{ав}.$$

Из этого соотношения ясно, что увеличению отношения $аб/ав$ с ростом $m^{1/2}$ соответствует увеличение $[H_2]_s [H_2]_0^{-1}$, а так как величина $[H_2]_0$ в течение опыта остается постоянной, то увеличение отношения $[H_2]_s[H_2]_0^{-1}$ происходит за счет роста $[H_2]_s$.

Таким образом, в кинетической области с ростом скорости вращения электрода плотность тока остается постоянной, между тем как концентрация водорода у поверхности электрода $[H_2]_s$ растет и при $m \to \infty$ стремится к $[H_2]_0$. Очевидно, что такая закономерность соответствует нулевому порядку по $H_2$.




Фиг. 5. Схематическая зависимость $i$ от $m^{1/2}$.

Рассмотрим подробнее форму кривых, выражающих зависимость между $i$ и $m^{1/2}$. Если $m^{1/2}$ мало и через электрод проходит ток незначительной величины, т. е. достаточно малый по сравнению с током обмена между $H_2$ и ионами $H^+$ в растворе, то $[H_2]_s$ приближается к равновесному значению, иначе говоря $[H_2]_s [H_2]_0^{-1} = e^{-\frac{2F\eta}{RT}}$. В этих условиях поляризация имеет чисто концентрационный характер. Пользуясь уравнением (1), мы можем написать соотношение

$$i = A m^{1/2} [H_2]_0 \left(1 - e^{-\frac{2F\eta}{RT}}\right). \tag{2}$$

При достаточно малых $m^{1/2}$ величина $i$ может быть определена по уравнению (2) из величины $\eta$ в хорошем согласии с опытными данными [16]. Практически уравнение (2) может быть использовано только, пока скорость перехода $H_2$ в ионы водорода достаточно велика, т. е. при не слишком больших значениях $\eta$, так как для очень малых значений $m$ уравнение (1) делается неприменимым.

Попытаемся теперь найти полную зависимость $i$ от $m^{1/2}$, которую можно ожидать при различных предположениях о механизме процесса. Мы примем сначала, что $\eta$ достаточно велико, так что для наиболее медленной стадии можно пренебречь скоростью обратного (катодного) процесса по сравнению со скоростью прямого (анодного).

1. Рассмотрим в первую очередь случай, когда медленной стадией является переход от молекулярного водорода к адсорбированному атомарному. В предположении слабо заполненной однородной поверхности

скорость процесса, определяемая скоростью адсорбции $H_2$, в этом случае должна быть равна $K_1[H_2]_s$. Условие стадийности гласит:

$$i = Am^{1/2}\{[H_2]_0 - [H_2]_s\} = K_1[H_2]_s \qquad (3)$$

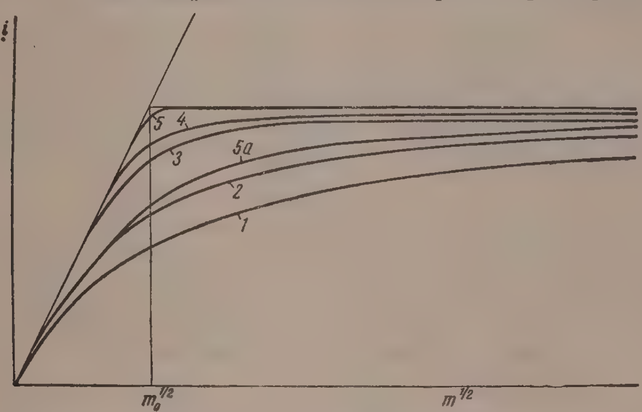
Исключая из (3) $[H_2]_s$, находим:

$$[H_2]^s = [H_2]_0 \frac{1}{1+\frac{i_a}{i_d}}; \quad i = i_a \frac{1}{1+\frac{i_a}{i_d}}, \qquad (4)$$

где $i_a$ — «предельный ток адсорбции», равный $K_1[H_2]_0$.

Из уравнения (4) следует: при $i_d \ll i_a$, $i = i_d$ и $\frac{[H_2]_s}{[H_2]_0} \to 0$; при $i_d \gg i_a$, $i = i_a$, $[H_2]_s \sim [H_2]_0$.

Для построения зависимости $i$ от $m^{1/2}$ удобно ввести величину $m_0$; $m_0$ для всех кривых на фиг. 6 значение $m$, при котором предельный ток




Фиг. 6. Теоретические кривые зависимости $i$ от $m^{1/2}$, рассчитанные по различным схемам

диффузии $i_d = Am^{1/2}[H_2]_0$ равен предельному кинетическому току. Для данного частного случая

$$Am_0^{1/2}[H_2]_0 = i_a.$$

Уравнению (4) теперь можно придать вид

$$i = \frac{i_a}{1+\frac{m_0^{1/2}}{m^{1/2}}} \qquad (4a)$$

или

$$\frac{i_a}{i} = 1 + \frac{m_0^{1/2}}{m^{1/2}}. \qquad (4б)$$

Зависимость $i$ от $m^{1/2}$, согласно (4а), выражается кривой *1* фиг. 6.

Как видно из кривой *1*, переход из диффузионной области ($i \sim i_d$) в кинетическую ($i \sim i_a$) совершается очень плавно.

2. Рассмотрим теперь зависимость, отвечающую теории замедленного разряда — ионизации при допущении слабо заполненной однородной поверхности, предполагая равновесие между адсорбированным атомарным водородом и растворенным молекулярным водородом. Скорость иониза-

ции при указанных предположениях для определенного значения $\eta$, очевидно, равна $K' [H_2]_s^{1/2}$, где $K'$ — постоянная, следовательно

$$i = Am^{1/2} \{[H_2]_0 - [H_2]_s\} = K' [H_2]_s^{1/2}, \quad (5)$$

откуда

$$i = i_u \left( \sqrt{\frac{i_u^2}{4i_d^2} + 1} - \frac{i_u}{2i_d} \right); \quad (6)$$

здесь $i_u = K' [H_2]_0^{1/2}$ — максимальная величина «тока ионизации» адсорбированного водорода. Обозначая, согласно вышесказанному, через $m_0$ величину $m$, при которой $i_d = i_u$, можно построить при помощи (6) кривую 2 (фиг. 6), которая выражается уравнением:

$$i = i_u \left( \sqrt{\frac{m_0}{4m} + 1} - \frac{m_0^{1/2}}{2m^{1/2}} \right). \quad (7)$$

При построении кривой *2*, как и всех последующих на фиг. 6, масштаб оси ординат выбирался таким образом, чтобы предельный кинетический ток совпадал с предельным кинетическим током кривой *1*. Переход из диффузионной области в кинетическую совершается в этом случае в несколько более узком интервале $m$, чем в ранее рассмотренном, однако далеко не так резко, как на опыте.

3. Использование уравнений, выведенных Темкиным [26, 27] на основании представления о неоднородной поверхности с неоднородностью, соответствующей логарифмической изотерме, в предположении, что на поверхности сохраняется адсорбционное равновесие между $H_2$ и адсорбированным Н, а скорость процесса определяется скоростью ионизации атомов Н, приводит к несколько лучшим результатам. Скорость ионизации для средних заполнений и перенапряжении $\eta$ в этом случае выражается величиной $K \exp \frac{\beta F}{RT} (\eta - \eta_\theta)$, где $\eta_\theta$ — равновесный потенциал, соответствующий заполнению $\theta$, а $\beta$ — постоянная, лежащая между 0 и 1.

Таким образом,

$$i = Am^{1/2} ([H_2]_0 - [H_2]_s) = K \exp \frac{\beta F}{RT} (\eta - \eta_\theta). \quad (8)$$

Так как при указанных допущениях

$$\eta_\theta = -\frac{RT}{2F} \ln [H_2]_s + \text{const},$$

то из уравнения (8) следует

$$i = Am^{1/2} ([H_2]_0 - [H_2]_s) = K' [H_2]_s^{\beta/2} \quad (9)$$

Уравнение (9) является обобщением уравнений (3) и (5); для его решения удобно ввести новую переменную $\Phi = [H_2]_s^{\beta/2} [H_2]_0^{-\beta/2}$, тогда

$$i = K' [H_2]_0^{\beta/2} \Phi = i_u \Phi; \quad (10а)$$

$$m^{1/2} = \frac{i_u \Phi}{A [H_2]_0 (1 - \Phi^{2/\beta})} = m_0^{1/2} \frac{\Phi}{1 - \Phi^{2/\beta}} \quad (10б)$$

Здесь $i_u$ — предельный «ток ионизации», равный $K' [H_2]_0^{\beta/2}$, а $m_0$ — значение $m$, при котором предельный ток диффузии $A [H_2]_0 m^{1/2}$ делается равным $i_u$. Варьируя $\Phi$ от 0 до 1, нетрудно по уравнениям (10а) и (10б) построить $i$, $m^{1/2}$-кривую. Кривая *3* фиг. 6 соответствует $\beta = 0{,}25$

или $2/\beta = 8$. Как видно, и в этом случае переход из диффузионной области в кинетическую получается заметно более плавным, чем на опыте.

4. Наиболее удовлетворительные результаты можно получить, предположив, что кинетической стадии процесса предшествует установление равновесия между $H_2$ в растворе и адсорбированным водородом, соответствующее почти полному заполнению поверхности; кинетическая стадия может заключаться в ионизации или в поверхностной диффузии к центрам, на которых происходит ионизация. Аналогичное последнему предположение уже высказывалось Ройтером и Полуяном [7].

Из кривых заряжения известно, что заполнение поверхности Pt-электрода водородом при атмосферном давлении еще не достигает предела *. Можно предположить, что скорость адсорбции $H_2$ достаточно велика только на части поверхности, так что остальная часть в условиях опыта вообще не играет роли в процессе из-за малой скорости адсорбции $H_2$; на той же части, которую мы выделили, обмен между газовой фазой и адсорбированными атомами идет настолько быстро, что сохраняется адсорбционное равновесие, и скорость суммарного процесса определяется некоторой последующей стадией. Предположим, наконец, что в пределах этой «активной» части поверхности все участки равноценны как в смысле энергии адсорбции, так и в смысле скорости указанной последующей стадии. При этих допущениях в случае достаточной анодной поляризации, когда скоростью разряда ионов $H^+$ можно пренебречь

$$i = Am^{1/2}\{[H_2]_0 - [H]_s\} = K'\theta = \frac{K'K\,[H_2]_s^{1/2}}{1 + K\,[H_2]_s^{1/2}}, \qquad (11)$$

где $K'$ — константа скорости кинетической стадии, $\theta$ — заполнение активной части поверхности.

Отсюда, обозначая $[H_2]_s^{1/2}\,[H_2]_0^{-1/2}$ через $\Phi$, находим

$$i = \frac{i_u(1+\gamma)\Phi}{1+\gamma\Phi}, \qquad (12)$$

$$m^{1/2} = \frac{1}{A\,[H_2]_0}\,\frac{i}{1-\Phi^2} = \frac{m_0^{1/2}}{i_u}\,\frac{i}{1-\Phi^2}, \qquad (12a)$$

где

$$i_u = \frac{K'K\,[H_2]_0^{1/2}}{1+K\,[H_2]_0^{1/2}}, \quad \gamma = K\,[H_2]_0^{1/2}, \quad Am_0^{1/2}\,[H_2]_0 = i_u.$$

Кривая *4* (фиг. 6) была рассчитана по уравнениям (12) и (12а), полагая $\gamma = 10$ и рассматривая $\Phi$ как независимую переменную, которая может принимать любое значение между 0 и 1.

Выбор высокого значения $\gamma$ означает, что при $[H_2]_s = [H_2]_0$ заполнение близко к 1, например при $\gamma = 10$ предельное заполнение равно 10/11. Кривая *4* (фиг. 6) дает гораздо более резкий переход, чем ранее рассчитанные; при больших $\gamma$ переход может быть еще резче. Так, при $\gamma = 100$ получается кривая *5* (фиг. *8*). Как видно из этой кривой, уравнения (12) и (12а) могут удовлетворительно передать опытные данные.

Таким образом, наличие резкого перехода из диффузионной области в кинетическую при больших $\eta$ может быть объяснено, предполагая, что скорость процесса пропорциональна заполнению «активной» части поверхности и что на остальной части можно пренебречь скоростью адсорбции.

* По данным Кнорра и сотрудников [28] оно довольно близко к пределу.

«Активную» часть можно при этом трактовать на основании ленгмюровской кинетики, принимая заполнение $\theta$, близкое к 1. К несколько худшим результатам приводят уравнения неоднородных поверхностей. Действие анионов можно объяснить тем, что величина «активной» части поверхности уменьшается при адсорбции анионов, снижающей энергию связи Pt — H и скорость адсорбции $H_2$. Благодаря этому адсорбция анионов снижает суммарную скорость ионизации молекулярного водорода, хотя она в случае $Br^-$ не снижает, а даже несколько увеличивает скорость ионизации адсорбированного $H_2$ [8].

Проведенные до сих пор расчеты были сделаны в предположении, что скоростью катодного процесса по сравнению со скоростью анодного можно полностью пренебречь. Однако, если $\eta$ невелико по сравнению с $\frac{RT}{2F}$, учет катодного процесса необходим. Легко убедиться, что это приводит к более плавному переходу из диффузионной в кинетическую область. Рассмотрим с этой точки зрения механизм, изложенный в разделе 4, приводящий при $\gamma = 10$ и полной необратимости суммарного процесса к кривой *4* фиг. 6. Чтобы учесть катодный процесс, правую часть уравнения (11) следует заменить на $\frac{K'K\,[H_2]_s^{1/2} - K''}{1 + K\,[H_2]_s^{1/2}}$. Вместо уравнения (12) в этом случае получается

$$i = \frac{i_u\,(1+\gamma)\,(\Phi - \Phi_r)}{(1+\gamma\Phi)\,(1-\Phi_r)}, \tag{13}$$

где $\Phi_r = \frac{K''}{KK'}\frac{1}{[H_2]_0^{1/2}}$ — обозначает равновесную величину $\Phi$, т. е. значение $[H_2]_s^{1/2}\;[H_2]_0^{-1/2}$ соответствующее $i = 0$, а остальные символы имеют прежнее значение. Уравнение (12а), очевидно, сохраняет свою форму. Варьируя $\Phi$ в пределах от $\Phi_r$ до 1, по уравнениям (13) и (12а) можно построить $i$, $m^{1/2}$-кривую. Полагая, как и выше, $\gamma = 10$ и $\Phi_r = 10^{-1/2}$, что соответствует $\eta = 29$ mV, мы получим вместо кривой *4* кривую *5а* на фиг. 6 со значительно более плавным переходом.

При достаточно малых значениях $\eta$, когда $[H_2]_{s,r}$ — равновесное значение $[H_2]_s$ — мало отличается от $[H_2]_0$ и, следовательно, от $[H_2]_s$, зависимость $i$ от $m^{1/2}$ должна подчиняться уравнению (4а), что затрудняет достижение предела $i$ при увеличении $m^{1/2}$*. Как было показано, этот вывод, не зависящий от допущений о механизме процесса, хорошо согласуется с результатами опыта [16].

---

* Действительно, обозначим выражение для зависимости скорости процесса от $[H_2]_s$ через $f([H_2]_s)$. По определению $f([H_2]_{s,r}) = 0$ и, следовательно,

$$f([H_2]_s) = \{[H_2]_s - [H_2]_{s,r}\}\, f'([H_2]_{s,r}) = B\{[H_2]_s - [H_2]_{s,r}\},$$

где $B$ при заданном $\eta$ постоянная. Отсюда

$$i = Am^{1/2}\{[H_2]_0 - [H_2]_s\} = B\,\{[H_2]_s - [H_2]_{s,r}\} \tag{14}$$

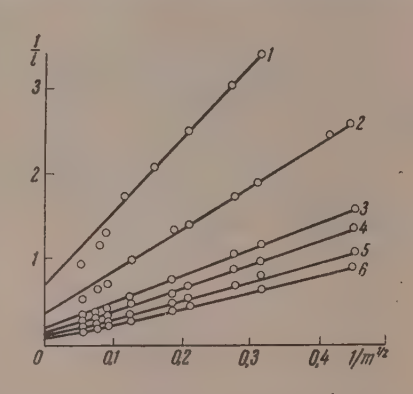
Из уравнения (14) следует, исключая $[H_2]_s$,

$$i = \frac{ABm^{1/2}}{Am^{1/2} + B}\,\{[H_2]_0 - [H_2]_{s,r}\} = i_k\,\frac{1}{1 + \frac{m_0^{1/2}}{m^{1/2}}}, \tag{15}$$

где $i_k$ — предельный кинетический ток $B\,\{[H_2]_0 - [H_2]_{s,r}\}$, а $m_0 = \frac{B}{A}$, т. е. значение $m$, при котором предельный ток диффузии $Am^{1/2}\{[H_2]_0 - [H_2]_{s,r}\}$ делается равным $i_k$. Уравнение (15) совпадает по форме с уравнением (4а), приводящим к кривой *1* фиг. 6.

Предельное значение $i$ при малых $\eta$ можно найти путем экстраполяции опытных данных до $m^{1/2} \to \infty$. Такую экстраполяцию удобнее всего выполнить, если составить график зависимости $1/i$ от $1/m^{1/2}$. Линейная зависимость между этими величинами, как это следует из (4б), показывает применимость уравнения (4а).

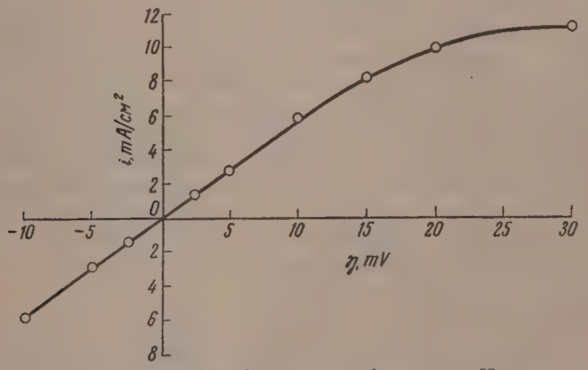
На фиг. 7 представлены такие графики для анодных потенциалов, равных 2,5; 5; 10; 15; 20 и 30 mV. Как видно из фиг. 7, при потенциалах 2,5, 5 и 10 mV точки, соответствующие скоростям вращения 8000, 10000 и 20000 *об/мин*, ложатся значительно ниже проведенной прямой. Такое отклонение можно объяснить, предполагая, что при указанных потенциалах и скоростях вращения электрода реакция протекает в диффузионной области, а течение жидкости, начиная от 8000 *об/мин*, теряет свой строго ламинарный характер. Как известно, переход к турбулентному режиму размешивания сопровождается ростом плотности тока [13, 21]. Экстраполяция проводилась по точкам, соответствующим числам оборотов, не превышающим 6000 *об/мин*. При потенциалах, равных 20 и 30 mV, отклонение при больших скоростях от прямой, проведенной по точкам, соответствующим малым скоростям зависимости вращения, имеет обратный знак и связано с отклонением зависимости $i$ от $m^{1/2}$ от уравнения (4а) при более высоких $\eta$. Это отклонение, как видно из графика, учитывалось при экстраполяции.



Фиг. 7. Зависимость $\frac{1}{i}$ от $\frac{1}{m^{1/2}}$ для гладкого Pt-электрода в $1N$ $H_2SO_4$ при $\eta$:

1 — 2,5 mV; 2 — 5 mV; 3 — 10 mV; 4 — 15 mV; 5 — 20 mV; 6 — 30 mV ($m$ — число оборотов в 1 сек.)

По данным, полученным путем экстраполяции, была построена кинетическая $i$, $\eta$ кривая, представленная на фиг. 8. Как видно из фиг. 8, в



Фиг. 8. Кинетическая $i$, $\eta$-кривая ионизации $H_2$ и разряда иона $H^+$ для случая гладкого Pt-электрода в $1N$ $H_2SO_4$, построенная по данным экстраполяции

интервале потенциалов от —10 до 10 mV, зависимость $i$ от $\eta$ для суммарного процесса разряда и ионизации водорода на гладкой платине в отсутствие концентрационной поляризации представляет собой прямую линию с наклоном $R_\eta^* = 1{,}8$. Сравнивая значение $R_\eta^*$ со значением омического компонента проводимости $r = 0{,}2$, измеренного переменно-

точным методом [8, 9] *, находим, что $R_n^*$ превосходит $r$ примерно на порядок. Это означает, что суммарная скорость ионизации и разряда для молекулярного водорода при потенциалах, близких к равновесному водородному, меньше скорости отдельной стадии ионизации и разряда для адсорбированного атомарного водорода на один порядок.

Такое несоответствие с предположением о замедленности стадии ионизации водорода на «активной» части поверхности платины само по себе его, однако, не опровергает. Его можно объяснить тем, что плотность тока, определяемая отношением измеряемой силы тока к видимой поверхности электрода, всегда меньше плотности тока на «активной» части электрода. При переменноточных же измерениях определяется реакционная способность адсорбированного водорода на всей поверхности электрода. Возможно, как это уже указывалось выше, наличие и другой медленной стадии, следующей за адсорбцией, например поверхностной диффузии, которой также может быть объяснено различие между скоростью суммарного процесса ионизации молекулярного водорода и стадии ионизации адсорбированного атомарного.

## ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость плотности тока ионизации водорода на вращающемся дисковом гладком и платинированном Pt-электродах от перенапряжения в растворах: $1N$ $H_2SO_4$, $1N$ NaOH, $1N$ HCl, $1N$ HBr и $1N$ KJ+0,1$N$ HCl в интервале скоростей вращения от 120 до 20000 *об/мин*. Большие скорости вращения электрода позволяют снять диффузионные ограничения и достичь предела, при котором скорость ионизации водорода определяется кинетической стадией.

2. Кинетическое торможение процесса наступает при тем более низких значениях потенциала и тем сильнее выражено, чем больше адсорбируемость аниона и чем меньше скорость наложения потенциала.

3. При потенциалах, достаточно положительных, переход из диффузионной области в кинетическую совершается в очень узком интервале чисел оборотов электрода в секунду, что указывает на порядок реакции по водороду, близкий к нулевому.

4. Совокупность полученных результатов можно объяснить, приняв, что в электрохимическом процессе участвует только «активная» часть поверхности, на которой скорость адсорбции $H_2$ достигает достаточной величины. На «активной» части поверхности достигается адсорбционное равновесие с молекулярным водородом, соответствующее значительному заполнению, а скорость суммарного процесса определяется скоростью некоторой стадии, следующей за адсорбцией, например скоростью ионизации адсорбированного водорода или поверхностной диффузии атомов от центров, на которых происходит адсорбция к центрам, где происходит ионизация. Адсорбция анионов приводит к уменьшению величины активной части поверхности.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8.VII.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. O. Sackur, Z. phys. Chem. 54, 647 (1906).
2. F. Weigert, Z. phys. Chem. 60, 513 (1907).
3. K. Bennewitz, Z. phys. Chem. 72, 202 (1910).
4. L. Hammett, J. Amer. Chem. Soc. 46, 7 (1924).
5. M. Thalinger, M. Volmer, Z. phys. Chem. (A) 150, 401 (1930).
6. M. Volmer, H. Wick, Z. phys. Chem. 172, 429 (1935).
7. В. А. Ройтер и Е. С. Полуян, Ж. физ. химии 7, 775 (1936).

* Кнорр и сотрудники [28] дают для $8N$ $H_2SO_4$ еще более низкое значение $r = 3 \cdot 10^{-2}$.

8. П. И. Долин и Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии 14, 886 (1940); Acta phys. chim. URSS 13, 747 (1940).
9. П. И. Долин, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии 14, 907 (1940); Acta phys. chim. URSS 13, 779 (1940).
10. А. Н. Фрумкин, П. И. Долин и Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии 14, 916 (1940); Acta phys. chim. URSS 13, 793 (1940).
11. J. Horiuti, Ikusima, Proc. Imp. Acad. Tokyo 15, 39 (1939).
12. Н. Т. Пермитина и А. И. Шлыгин, Изв. АН Каз. ССР, сер. хим. 53 (1951).
13. Э. А. Айказян и А. И. Федорова, Докл. АН СССР 86, 1137 (1952).
14. E. Wicke, B. Weblus, Z. Elektrochem. 56, 169 (1952).
15. M. Breiter, R. Clamroth, Z. Elektrochem. 58, 493 (1954).
16. А. Н. Фрумкин и Э. А. Айказян, Докл. АН СССР 100, 315 (1955).
17. M. Breiter, C. Knorr, R. Meggle, Z. Elektrochem. 59, 153 (1955).
18. C. Knorr, Z. Elektrochem. 59, 647 (1955).
19. M. Breiter, C. Knorr, W. Völkl, Z. Elektrochem. 59, 681 (1955).
20. K. Vetter, D. Otto, Z. Elektrochem. 60, 1072 (1956).
21. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, 1952, стр. 54 и сл.
22. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS 3, 791 (1935).
23. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. И. Медведовский, Acta phys. chim. URSS 4, 911 (1936).
24. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. хим. 1936, 773.
25. Б. В. Эршлер, Acta phys. chim. URSS 7, 327 (1937).
26. М. И. Темкин, Ж. физ. химии 15, 296 (1941).
27. А. Н. Фрумкин и Н. А. Аладжалова, Ж. физ. химии 18, 498 (1944); Acta phys. chim. URSS 19, 1 (1944).
28. M. Breiter, H. Kammermaier, C. Knorr, Z. Elektrochem. 60, 37 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*А. А. БАЛАНДИН и Н. П. СОКОЛОВА*

# О КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ

Целью настоящей работы являлось выяснение вопроса о каталитической активности вольфрамовых бронз. Несмотря на то, что вольфрамовая бронза натрия была впервые получена Вёлером еще в 1824 г. [1], природа вольфрамовых бронз до настоящего времени окончательно не установлена. Это — соединения со специфическими свойствами: они обладают яркой окраской и, вместе с тем, напоминают металлы, обладая электропроводностью, магнитной восприимчивостью, металлическим блеском, в результате чего они и получили название бронз; существенно, что их кристаллическая решетка является дефектной.

Согласно распространенным в настоящее время взглядам, вольфрамовые бронзы представляют собой соединения с переменным числом атомов в элементарной ячейке общей формулы $Na_xWO_3$, где $x$ может меняться от 0 до 1, что приводит к изменению средней валентности вольфрама от 6 до 5. В большинстве работ переменной валентностью вольфрама и объясняется тот факт, что бронзы являются хорошими проводниками электрического тока, причем электронного типа [2, 3], проводимость которых объясняется передачей электронов между атомами вольфрама с различной валентностью.

В работах Де-Ионга [4], Хегга [5, 3], Штрауманиса и других [6—9] показано, что простейшие бронзы кристаллизуются в кубической решетке и относятся к типу перовскита. Хегг считает [5], что кубические натрий-вольфрамовые бронзы обладают очень устойчивой решеткой W — O, в пустотах которой находится меняющееся в зависимости от валентности вольфрама количество ионов Na. Изменение цвета бронз определяется изменением валентности вольфрама, что сопровождается изменением числа ионов Na в бронзе. В работе Магнели и Бломберг [10] также отмечается, что теоретически верхний предел для $x$ в формуле $Na_xWO_3$ равен единице, при этом атомы вольфрама находятся в пятивалентном состоянии и решетка бронз полностью соответствует кристаллической решетке типа перовскита. С уменьшением величины $x$ в первоначальной решетке Na появляются статистически размещенные вакантные места и соответствующее число атомов вольфрама приобретает (в пределе) валентность шесть.

При внедрении ионов Na в решетку $WO_3$ (представляющую собой несколько деформированные октаэдры, соединенные вершинами) происходит стабилизация решетки, деформация решетки постепенно устраняется и решетка приближается к геометрически правильной форме типа перовскита (при значительном содержании натрия, $x > 0{,}3$). При малых концентрациях ионов натрия их количество оказывается недостаточным для стабилизации октаэдров. Периодическое смещение атомов вольфрама и кислорода приводит к тому, что решетка бронзы из кубической превращается в тетрагональную [11], что и наблюдается в действительности (табл. 1). Однако характеристика бронз как соединений, обладающих проводимостью полупроводникового типа, в последние годы встречает некоторые возражения. Так, на основании работ Гьюбргтса

с сотрудниками [2] по определению температурной зависимости сопротивления и коэффициента Холла натрийвольфрамовой бронзы $Na_{0,66}WO_3$, а также ряда дополнительных исследований по определению магнитной восприимчивости вольфрамовых бронз [12], делается вывод, что кубические Na — W-бронзы являются проводниками с металлическим типом проводимости. Кристаллическая решетка вольфрамовых бронз в этом случае рассматривается составленной из двух решеток, из которых одна окисная, состоящая из октаэдров $WO_6$, соединенных исключительно вершинами, другая по характеру металлическая, кубическая решетка, составленная из щелочных атомов. Между решетками существует определенная связь. Предполагается, что характер взаимодействия между атомами вольфрама и кислорода и их валентные состояния не отличаются значительно от таковых в $WO_3$ [11]. Все же вопрос о строении вольфрамовых бронз требует дальнейшего исследования. В связи с описанными свойствами бронз, а также в связи с развиваемой в последнее время рядом ученых электронной теорией катализа [13], выяснение каталитической активности подобного рода соединений представляет определенный интерес.

Несмотря на давность открытия бронз, их каталитическая активность не была исследована, если не считать лишь одного указания в литературе на попытку определения активности желтой бронзы в отношении реакций разложения муравьиной кислоты и дегидрогенизации н-гептана [14]. Указывается, что эта бронза проводит реакцию разложения муравьиной кислоты на 62% при 325°, главным образом, в сторону дегидрогенизации, и не проводит реакцию дегидрогенизации н.гептана.

Что касается методов получения бронз, то одним из распространенных методов является реакция восстановления поливольфраматов различными способами. Первоначальный метод, предложенный Вёлером [1], состоял в нагревании паравольфрамата натрия в токе сухого водорода. Спицын [15] также получал бронзы восстановлением паравольфрамата, показав при этом, что постепенным восстановлением можно сначала получить синюю, затем фиолетовую, красную и желтую бронзы. Восстановлением паравольфрамата водородом пользовались также Никитина и Кокурина [16]. Следует подчеркнуть, что при восстановлении паравольфрамата в бронзу происходит радикальная перестройка его кристаллической структуры, так как кристаллическая структура бронз ничего общего не имеет со структурой паравольфрамата [17]. При переходе одной бронзы в другую при восстановлении также, по-видимому, происходит перестройка решетки, однако последовательность этой перестройки до сих пор остается неясной. Во всяком случае, заполнение вакантных мест атомами Na при восстановлении бронзы, очевидно, возможно только за счет их миграции из соседней твердой фазы. Райт [18] восстанавливал плавленый паравольфрамат оловом, цинком и другими металлами, в то время как Шейблер [19] применял электролитическое восстановление расплавленных поливольфраматов. Ван-Дейн [20] готовил бронзы из смеси $Na_2WO_4$ и $WO_3$ в условиях медленного восстановления водородом с азотом, содержащим водяные пары. В последнее время в ряде работ [14] применяется метод, основанный на реакции:

$$3x\,Na_2WO_4 + (6-4x)\,WO_3 + xW \rightleftarrows 6Na_xWO_3,$$

при этом предполагается, что, варьируя соотношение компонентов, можно получить различные бронзы. Однако практически это часто не удается.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В проведенной нами работе был использован способ получения бронз, основанный на восстановлении паравольфрамата натрия $Na_{10}W_{12}O_{41}\cdot 28H_2O$ электролитическим водородом в проточной каталитической уста-

Таблица 1

**Способ получения, характеристика полученных бронз и их каталитическая активность относительно реакции дегидратации изопропилового спирта**

Скорость пропускания спирта 0,2 *мл/мин*, насыпной объем катализатора 2 *мл*, температура реакции 416—417°

| № по пор. | Исследуемое вещество | Способ получения | Кристаллическая структура | Постоянная кристаллической решетки | Формула | Результат дегидратации: количество выдел. газа в *мл/мин* | Результат дегидратации: степень превращения в % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Вольфрамовый ангидрид | Прогревание вольфрамовой кислоты в токе воздуха, 400°, 5 час. | | | $WO_3$ | 35,4 | 64,9 |
| 2 | Невосстановленный паравольфрамат | | | | $Na_{10}W_{12}O_{41}$ | 29,7 | 52,0 |
| 3 | Голубая бронза | Восстановление паравольфрамата 1,5 часа, 410° | | | | 27,9 | 49,0 |
| 4 | Синяя бронза | Восстановление голубой бронзы 4,5 часа, 450° | Тетрагональная | $a = 3,740$ $c = 17,100$ | $Na_{0,28}WO_3$ | 18,6 | 32,9 |
| 5 | » | Отмывка паравольфрамата от синей бронзы горячей водой | » | Та же | Та же | 29,7 | 52,0 |
| 6 | Бронза красно-коричневая с фиолетовым оттенком | Восстановление голубой бронзы 1 час, 550° | | | | 10,2 | 17,9 |
| 7 | Красно-фиолетовая бронза | Восстановление паравольфрамата 1 час, 550° | Кубическая, типа перовскита | $a = 3,827$ | $Na_{0,63}WO_3$ | 8,2 | 14,3 |
| 8 | Бронза красная с оранжевым оттенком | Восстановление красно-фиолетовой бронзы 1 час, 550° | | | | 11,1 | 19,4 |
| 9 | Оранжево-коричневая бронза | Восстановление голубой бронзы 4,5 часа, 550° | Кубическая, типа перовскита | $a = 3,835$ | $Na_{0,77}WO_3$ | 5,6 | 9,7 |
| 10 | Оранжево-желтая бронза | Восстановление голубой бронзы 7 час., 550° | Кубическая, типа перовскита | | | 1,4 | 2,4 |
| 11 | » | Отмывка оранжево-желтой бронзы горячей водой | » | $a = 3,848$ | $Na_{0,91}WO_3$ | 1,0 | 1,7 |

новке. Такой способ представлялся нам удобным, так как в зависимости от температуры и продолжительности восстановления паравольфрамата можно было получать различные бронзы. Следует отметить, что при нагревании паравольфрамата выше 300° он обезвоживается и частично разлагается [21]. Паравольфрамат был взят готовый, полученный путем электролиза [22].

Все полученные образцы бронз подвергались рентгенографическому анализу. Условия получения бронз и их характеристика по данным рентгеновского анализа даны в табл. 1. Представленные в табл. 1 данные по структуре соответствующих бронз, постоянной кристаллической решетки и формулам хорошо совпадают с литературными данными для бронз соответствующего цвета [23, 11]. В образцах бронз № 3—9 рентгенографически обнаруживается небольшая примесь паравольфрамата. В образце бронзы № 10 рентгенограммы дают слабо выраженную упорядоченность дефектов решетки; у бронзы образца № 11 дефекты решетки упорядочены.

## Определение каталитических свойств Na — W-бронз

Так как кристаллическая решетка бронз построена на основе окислов вольфрама [11], а последние, как известно, легко проводят реакцию дегидратации спиртов [24, 25], то в первую очередь все образцы бронз были испытаны в отношении реакции дегидратации. Было произведено сравнение действия бронз с действием вольфрамового ангидрида, а также исходного паравольфрамата. В каждом отдельном случае катализатор брался в количестве 2 *мл* (насыпных). Над полученными образцами был проведен со скоростью 0,2 *мл/мин* изопропиловый спирт, т. кип. 81,5—81,7° (742,5 *мм*); $n_D^{20}$ 1,3775. Таким образом, объемная скорость составляла 41,7 $мин^{-1}$. Все газовые объемы здесь и дальше приводились к НТД. Во всех опытах с изопропиловым спиртом наблюдалось равномерное выделение газа.

Полученные результаты видны из первой части табл. 1. Было найдено, что над испытанными бронзами, $WO_3$ и паравольфраматом идет только реакция дегидратации — согласно газовому анализу выделяющийся газ на 99,6—99,8% состоит только из непредельных. Первоначально опыты проводились в интервале 350—450°; при этом было найдено, что при повышении температуры от 410 до 450° степень дегидратации увеличивается незначительно, и поэтому все последующие опыты проводились при 416—418°. Из табл. 1 видно, что дегидратирующая способность бронз ниже, чем соответствующая активность $WO_3$ и невосстановленного паравольфрамата, и при этом постепенно уменьшается в порядке, указанном в таблице, с увеличением степени восстановленности образцов, и почти сводится к нулю для наиболее сильно восстановленной оранжево-желтой бронзы.

Некоторое повышение активности образца отмытой синей бронзы, вероятно, можно объяснить тем, что в процессе отмывки примеси паравольфрамата путем кипячения образца в течение 15 мин. в воде и дальнейшего фильтрования происходит, до некоторой степени, обратное окисление бронзы. Действительно, в отмытом образце, согласно рентгенограмме, примесь паравольфрамата все же наблюдается, что возможно . повышает его дегидратирующую способность. Значительное повышение активности синей бронзы происходит при нагревании ее в токе воздуха при 416—418° в течение 3 час.— активность становится равной активности исходного паравольфрамата (55% дегидратации). Однако, чем сильнее восстановлена бронза, тем она устойчивее по отношению к обратному окислению. Так, отмывка тем же способом оранжево-желтой бронзы не дает повышения ее дегидратирующей активности, согласно данным рентгеновского анализа примеси паравольфрамата в

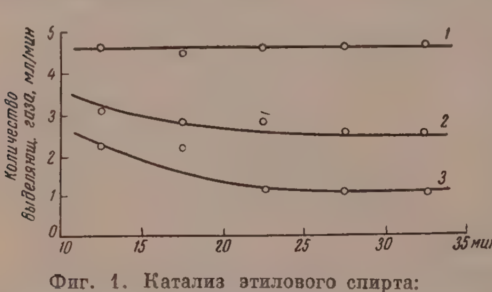
этом образце не обнаруживаются. Устойчивость к окислению сильно восстановленной бронзы подтверждается, например, и тем фактом, что образец красной бронзы (№ 7), нагретый до температуры опыта 416° в течение 1 часа в атмосфере водорода, показывает активность 14,3%; тот же образец, нагретый в течение этого же времени в атмосфере воздуха, показывает повышенную активность (40%). Если подобное сравнение провести для более сильно восстановленного образца (№ 6), то оказывается, что активность его не меняется.

Таблица 2

**Превращение этилового спирта над паравольфраматом натрия и бронзами**

| № по пор. | Исследуемое вещество | Способ получения | Результат реакции | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | количество выд. газа в *мл/мин*, среднее с 15 до 30 мин. | анализ газа | | | | степень превращения, в % |
| | | | | $C_nH_{2n}$ | $H_2$ | CO | $C_nH_{2n+2}$ | |
| 1 | Паравольфрамат натрия | | 4,6 | 57,0 | 15,5 | 3,0 | 24,5 | 4,8 |
| 2 | Голубая бронза | Восстановление паравольфрамата 1,5 часа, 410° | 2,7 | 62,9 | 10,3 | 5,4 | 22,0 | 4,2 |
| 3 | Бронза красно-коричневая с фиолетовым оттенком | Восстановление голубой бронзы 1 час, 550° | 1,6 | — | — | — | — | 2,5 |
| 4 | Оранжево-коричневая бронза | Восстановление голубой бронзы 4,5 часа, 550° | Реакция не идет | — | — | — | — | 0 |

Активность некоторых образцов бронз, полученных описанным выше способом, была испытана также в отношении превращения над ними этилового спирта, т. кип. 78,2° (760 *мм*); $n_D^{20}$ 1,3612, при 416—417° и скорости пропускания спирта 0,2 *мл/мин*. Объем катализатора —2 *мл* (насыпной). Результаты опытов представлены в табл. 2. Измерение скорости выделения газа продолжалось в течение 35 мин. каждую минуту. За этот интервал активность паравольфрамата сохранялась практически постоянной, для голубой бронзы наблюдалось небольшое снижение, а для красной бронзы за этот период активность упала вдвое (фиг. 1)




Фиг. 1. Катализ этилового спирта:

*1* — невосстановленный паравольфрамат; *2* — голубая бронза; *3* — красно-коричневая бронза

Из табл. 2 видно, что превращение этилового спирта над исследуемыми соединениями идет, в отличие от изопропилового спирта, с очень небольшим выходом и направлено как в сторону дегидрогенизации, так и в сторону дегидратации спирта. Данные табл. 2 показывают также, что активность исследуемых образцов снижается при переходе от невосстановленного паравольфрамата к бронзе, и по мере увеличения степени восстановления бронз — закономерность, наблюдаемая и в случае изопропилового спирта.

Так как указанные образцы бронз применялись для исследования в виде порошков, поверхность которых не сильно развита, было решено

провести исследование активности бронзы, отложенной на асбесте, и сравнить ее с активностью паравольфрамата, тоже отложенного на асбесте.

Были приготовлены 30%-ные катализаторы (в расчете на исходный паравольфрамат) на трех образцах очищенного асбеста (из асбестового шнура).

Приготовление: очищенный асбест пропитывался соответствующим раствором паравольфрамата, высушивался при 110—120° в сушильном шкафу и разделялся на две равные по весу части. Одна часть бралась для определения каталитической активности образца паравольфрамат — асбест, другая подвергалась восстановлению в условиях получения красной и оранжево-коричневой бронзы. Рентгеноструктурный анализ показал, что восстановление паравольфрамата на асбесте в соответствующих условиях происходит быстрее, чем без асбеста. Так, при восстановлении его в условиях получения оранжево-коричневой бронзы получается уже оранжево-желтая бронза с постоянной кристаллической решетки $a = 3{,}848$ Å.

Таблица 3

**Превращение изопропилового спирта над катализаторами паравольфрамат — асбест и бронза — асбест**

| Катализатор | Асбест № 1 | | Асбест № 2 | | Асбест № 3 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | количество выдел. газа в *мл/мин* | степень дегидратации в % | количество выдел. газа в *мл/мин* | степень дегидратации в % | количество выдел. газа в *мл/мин* | степень дегидратации в % |
| Паравольфрамат — асбест | 20,9 | 36,5 | 24,2 | 42,3 | 8,8 | 15,4 |
| Паравольфрамат — асбест, восстановленный в условиях получения красной бронзы | — | — | — | — | 4,6 | 8,0 |
| Паравольфрамат — асбест, восстановленный в условиях получения оранжево-коричневой бронзы | 11,8 | 20,7 | 10,6 | 18,6 | 3,9 | 6,8 |

Результаты исследования полученных катализаторов в отношении дегидратации изопропилового спирта (416—418°, скорость пропускания спирта —0,2 *мл/мин*) даны в табл. 3. Из табл. 3 видно, что дегидратирующая способность бронзы на асбесте значительно повысилась по сравнению с порошкообразным образцом (сравнить с образцом № 10 в табл. 1); в то же время во всех случаях активность падает при переходе от невосстановленного паравольфрамата к бронзе.

С целью определения сравнительной поверхности образцов паравольфрамат — асбест и бронза — асбест последние подвергались адсорбционному (по адсорбции паров бензола) и электронографическому анализам. Адсорбционный анализ показал, что поверхность образцов бронза — асбест и поверхность образцов паравольфрамат — асбест является практически одинаковой, ~20 $м^2/г$. Электронограммы также показали, что при восстановлении не происходит увеличения частиц, диспергированных на асбесте. Таким образом, снижение активности катализаторов происходит за счет их восстановления, а не за счет возможного уменьшения поверхности.

Далее была проведена работа по сравнению активности бронзы, содержащей добавку лития, с активностью соответствующим образом приготовленных паравольфрамата и бронзы, не содержащей Li. Литий вводился с целью частичного заполнения пустот в кристаллической решетке

бронз атомами лития. Для приготовления катализатора, содержащего Li, был взят карбонат лития. Так как карбонат лития разлагается лишь вблизи 900°, то катализаторы были приготовлены следующим образом: паравольфрамат смачивался в тигле карбонатом лития, распределенном в небольшом количестве дистиллированной воды при сильном перемешивании (из расчета 1% $LiCO_3$ к взятому паравольфрамату), дополнительно перемешивался, подсушивался в сушильном шкафу при 120° и затем постепенно (в течение 1 часа 45 мин.) нагревался в муфельной

Таблица 4

**Влияние добавки Li к W-бронзе на активность в отношении дегидратации изопропилового спирта**

| Катализатор | Количество выделяющегося газа в *мл/мин* | Степень превращения изопропилового спирта в % |
|---|---|---|
| Невосстановленный паравольфрамат | 7,1 | 12,4 |
| Паравольфрамат, восстановленный до голубой бронзы и при 550°, 4,5 часа | 2,3 | 4,0 |
| Паравольфрамат, содержащий добавку Li, восстановленный до голубой бронзы и при 550°, 4,5 часа | 1,4 | 2,4 |

Таблица 5

**Разложение муравьиной кислоты над паравольфраматом и бронзой**

Скорость пропускания кислоты 0,2 *мл/мин*, объем катализаторов 2*мл* (насыпной)

| Исследуемое вещество | Температура реакции в °С | Количество выдел. газа в *мл/мин* | Состав газа: $CO_2$ | $H_2$ | $CO$ | $C_nH_{2n}$ | Степень превращения в % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Невосстановленный паравольфрамат | 324 | 21 | 16,5 | 16,1 | 66,4 | 0,3 | 14,9 |
| | 365 | 37 | 27,6 | 27,6 | 44,6 | — | 23,0 |
| Оранжево-коричневая бронза—образец № 9 по табл. 1 | 300 | 9 | 14,1 | 14,1 | 72,0 | — | 6,6 |
| | 324 | 15 | 16,8 | 16,4 | 66,6 | 0,2 | 10,7 |
| | 338 | 19 | 20,1 | 20,1 | 59,7 | 0,5 | 13,0 |
| | 350 | 21 | 27,7 | 24,2 | 46,9 | 1,5 | 13,4 |
| | 365 | 31 | 27,3 | 23,9 | 48,8 | 0,1 | 20,2 |

печи до 900° и при этой температуре выдерживался в течение 1 часа 10 мин. Плав охлаждался в эксикаторе, размельчался в фарфоровой ступке в порошок и подвергался восстановлению в условиях, соответствующих условиям получения оранжево-коричневой бронзы.

Для сравнения активности полученного образца с активностью паравольфрамата и бронзы, не содержащей Li, в аналогичных условиях был обработан паравольфрамат, часть которого также восстанавливалась в условиях получения оранжево-коричневой бронзы. Во всех случаях количество катализаторов, взятых для реакции, составляло 2 *мл* (насыпной объем). Проводилась реакция с изопропиловым спиртом — при 416—418° и скорости пропускания спирта 0,2 *мл/мин*. Результаты, приведенные в табл. 4, показывают, что добавка лития заметно уменьшает активность бронзы в отношении реакции дегидратации изопропилового спирта.

С целью дальнейшего исследования каталитического действия Na-вольфрамовых бронз было проведено определение активности оранжево-коричневой бронзы (образец № 9, табл. 1) в отношении реакции разложения муравьиной кислоты (85%-ный водный раствор), на которую имелось

указание в литературе [14]. Опыты проводились в интервале 300—365° при скорости пропускания муравьиной кислоты 0,2 *мл/мин*; насыпной объем катализатора — 2 *мл*. Соответственно та же реакция проводилась над невосстановленным паравольфраматом. Результаты даны в табл. 5. Из табл. 5 видно, что бронза аналогично паравольфрамату проводит в описанных условиях разложение муравьиной кислоты. Разложение происходит как в направлении дегидрогенизации, так и — сильнее — в направлении дегидратации; вместе с этим следует отметить, что и здесь активность невосстановленного паравольфрамата остается все же выше. Наши результаты отличаются от данных работы [14], по-видимому, вследствие другого способа приготовления бронз и несомненно других условий проведения опыта, последние в работе [14] не указаны.

Таблица 6

**Испытание каталитической активности бронз относительно некоторых реакций**

| Реакция | Условия опыта | Результат исследования | |
|---|---|---|---|
| Окисление толуола | 405—410°, скорость воздуха 10—12 *л/час* | Реакция не идет | $n_D^{25}$ толуола 1,4932 |
| | 405—410°, скорость воздуха 18—20 *л/час* | » » | $n_D^{25}$ катализата 1,4932, осадка на трубке нет |
| Восстановление нитробензола | 450° 0,1 *мл/мин* | » » | Качественная реакция на анилин отрицательна |
| Дегидрогенизация циклогексана | 400—450° 0,2—0,1 *мл/мин* | » » | Газа не выделялось $n_D^{23,5}$ циклогексана 1,4290 $n_D^{23,5}$ катализата 1,4256 |
| Дегидрогенизация пиперидина | 416—418° 0,2 *мл/мин* | » » | Газа не выделялось $n_D^{22}$ пиперидина 1,4530 $n_D^{22,5}$ катализата 1,4539 |

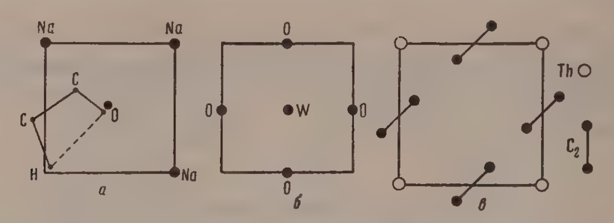
Оранжево-коричневая бронза была также испытана в отношении реакции окисления толуола, восстановления нитробензола, дегидрогенизации циклогексана и пиперидина, в результате чего выяснилось отсутствие каталитического действия бронзы на перечисленные реакции, в отличие от приведенных выше случаев. Результаты опытов приведены в табл. 6.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

В настоящем сообщении были приведены экспериментальные данные по исследованию каталитических свойств Na — W-бронз в сравнении с соответствующей активностью вольфрамового ангидрида и паравольфрамата. Они показывали, что Na—W-бронзы являются каталитически малоактивными соединениями; из всех испытанных реакций бронзы проводят только реакцию дегидратации изопропилового спирта, очень незначительно реакцию дегидратации и дегидрогенизации этилового спирта

и реакцию разложения муравьиной кислоты. Активность при этом во всех случаях заметно падает при переходе от $WO_3$ и невосстановленного паравольфрамата к бронзе и продолжает уменьшаться по мере увеличения степени восстановления бронз.

Несмотря на то, что до настоящего времени структура паравольфрамата окончательно не установлена и остается неизвестным, каким образом происходит перестройка кристаллической решетки при образовании из него бронз при восстановлении и при переходе одной бронзы в другую,




Фиг. 2. Грань элементарной ячейки кубической бронзы (*а*); следующий слой атомов под ней (*б*); грань элементарной ячейки карбида тория (*в*)

уже теперь можно высказать некоторые соображения, касающиеся сравнения каталитической активности со структурой исследуемых соединений. Главные факты, наблюденные в настоящей работе, можно объяснить следующим образом. На фиг. 2, *а* изображена грань элементарной ячейки кубической бронзы, а на фиг. 2, *б* — следующий слой атомов под ней. На фиг. 2, *а* не все углы заняты натрием, — положение 000 в левом нижнем углу пустое. Другая вакансия может образоваться на месте кислорода бронзы (фиг. 2, *а*), когда O уйдет в газовую фазу в виде $H_2O$ при восстановлении водородом. Реагирующие при каталитической дегидратации (индексные) [26] атомы H и O спирта могут занять эти свободные места (фиг. 2, *а*). Фиг. 2, *а* вычерчена в масштабе (атомные радиусы C = 0,77, O = 0,66, H = 0,31 kX [26], валентный угол C = 109°). Атом O спирта восполняет октаэдр $WO_6$, в чем состоит сходство нашей модели и модели работы [27], где атом O достраивает тетраэдр $AlO_4$ в окиси алюминия при дегидратации. На фиг. 2, *а* указано также место атомов C. Расположение атомов, данное на фиг. 2, *а* действительно возможно: для O это видно из того, что O спирта просто замещает O бронзы, для H — из того, что существуют водородные аналоги W-бронз почти с таким же параметром [11], для C — по аналогии с карбидом тория [28] $ThC_2$ $a$ = = 4,14 kX (сравни фиг. 2, *в*). В согласии с мультиплетной теорией промежуточный комплекс фиг. 2, *а* является поверхностным твердым раствором.

Из расстояния W — O = 1,93 kX умножением на $\sqrt{2}$ находится расстояние $d$(Na...O) = 2,74 kX, чему очевидно, равно и расстояние между центрами вакансий этих атомов на фиг. 2, *а*. Это число сравнительно близко к расстоянию $d$(H...O) = 2,35 kX молекул спирта, но отличается от него на 16%. Такая степень соответствия объясняет то, что Na — W-бронза проводит дегидратацию, но слабо. Модель, далее, объясняет также, почему падает каталитическая активность при восстановлении и при введении лития; при этом становится меньше дефектов по углам куба, отчего меньше молекул спирта адсорбируется в требуемом для катализа положении.

Деформация тоже играет свою роль. Во-первых, в активном комплексе [29] $d$ (C—H) и $d$(C — O) больше, чем в стабильной молекуле, что повысит $d$(H...O), приблизив его к $d$(Na...O) = 2,74 kX. Во-вторых, с увеличением дефектности по Na октаэдры $WO_6$ деформируются с уменьшением

параметра решетки от $a = 3{,}86$ для $NaWO_3$ до 3,79 kX для $NaWO_3(WO_3)_{0,82}$ [11]. Это тоже сближает $d$ (O...Na) бронзы с $d$ (O...H) спирта. Энергетические соотношения [26] выполняются при дегидратации спирта как на $WO_3$, так и на паравольфрамате и на бронзах: везде имеются октаэдры $WO_6$, а опыт показывает, что в чистом виде в $WO_3$ они проводят дегидратацию, внедрение Na в решетку вряд ли может сильно изменить величины энергий связи.

Найденный параллелизм между каталитической активностью и степенью дефектности бронз согласуется, а малая каталитическая активность их дефектных решеток не согласуется с электронной теорией катализа [13, 30]. Итак, дефектность решетки способствует катализу, но не является единственным условием каталитической активности. Как показано выше, кроме наличия дефектов, необходимо учитывать пространственные и энергетические отношения.

Рентгеноструктурный анализ был проведен Ю. П. Симановым в рентгеновской лаборатории химического факультета МГУ, адсорбционный анализ выполнен А. Е. Агрономовым на кафедре органического катализа МГУ, а электронограммы сняты М. И. Дашевским в лаборатории А. М. Рубинштейна в ИОХ АН СССР, за что считаем своим приятным долгом выразить всем указанным лицам свою глубокую благодарность.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована каталитическая активность натрийвольфрамовых бронз по сравнению с соответствующей активностью паравольфрамата натрия и вольфрамового ангидрида.
2. Бронзы катализируют дегидратацию изопропилового спирта и с малым выходом разложение этилового спирта. Муравьиная кислота главным образом дегидратируется и отчасти дегидрируется. В отношении реакции дегидрогенизации циклогексана и пиперидина, восстановления нитробензола, окисления толуола вольфрамовые бронзы натрия являются каталитически неактивными.
3. Каталитическая активность бронз ниже соответствующей активности $WO_3$ и паравольфрамата и уменьшается при переходе от бронзы к бронзе по мере увеличения степени их восстановления, а также уменьшается с добавкой лития.
4. Рассмотрена роль дефектов бронз в каталитической реакции.
5. Результаты, полученные в работе, находятся в соответствии с мультиплетной теорией катализа.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11.VI.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. Wöhler, Pogg. Ann. 2, 350 (1824).
2. E. J. Huibregtse, D. B. Barker, G. C. Danielsen, Phys. Rew. 84, 142 (1951); E. J. Huibregtse, Iowa State Coll. J. Sci. 26, 222 (1952).
3. G. Hägg, Z. phys. Chem. 29, (B), 192 (1935)
4. W. F. de Jong, Z. Kristallogr. 81, 314 (1932).
5. G. Hägg, Z. Kristallogr. 91, 114, (1935).
6. M. E. Straumanis, J. Amer. Chem. Soc. 71, 679 (1949).
7. M. E. Straumanis, S. S. Hsu, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4027 (1950).
8. M. E. Straumanis, J. Amer. Chem. Soc. 71, 683 (1949).
9. A. Magnéli, R. Nilson, Acta chem. scand. 4, 398 (1950).
10. A. Magnéli, B. Blomberg, Acta chem. scand. 5 ,372 (1951).
11. Р. П. Озеров. Докл. АН СССР 99, 93 (1954); Успехи химии 24, 951 (1955).
12. F. Kupka, M. Sienko, J. Chem. Phys. 18, 1296 (1950).
13. С. З. Рогинский и Ф. Ф. Волькенштейн, Труды Всесоюзного совещания по катализу. Киев, 1950.
14. E. O. Brimm, J. C. Brauntley, J. H. Lorenz, M. H. Jellinek, J. Амов Chem. Soc. 73, 5427 (1951).

15. В. И. Спицын, Ж. русск. физико-хим. о-ва 58, 474 (1926).
16. А. Никитина и А. С. Кокурина, Ж. общ. химии 21, 1940 (1951).
17. K. Saddington, R. W. Cahn, J. Chem. Soc. 1950, 3526.
18. H. Wright, Liebigs. Ann. Chem. 79, 221 (1851).
19. C. Scheibler, J. prakt. chim. 80, 204 (1860).
20. D. Van Duyn, Rec. trav. chim. 61, 669 (1942); Chem. Abstrs. 40, 1406 (1946).
21. Н. Д. Колли, Г. Н. Пирогова и Викт. И. Спицын, Ж. неорган. химии 1, 460 (1956).
22. Викт. И. Спицын и К. Г. Конева, Ж. неорган. химии 1, 941 (1956).
23. W. F. de Jong, H. Stek, Z. Kristallogr. 83, 496 (1932).
24. П. Сабатье, Катализ в органической химии, Л., Госхимиздат, 1932.
25. И. Е. Ададуров и П. Я. Крайний, Ж. физ. химии 5, 1125 (1934).
26. А. А. Баландин, Уч. зап. МГУ, № 175 (1956).
27. G. A. Mills, S. Weller, S. G. Hindin, T. H. Milliken, Z. Elektrochem. 60, 823 (1956).
28. Б. Ф. Ормонт. Структура неорганических веществ. М.— Л. Гостехтеоретиздат. 1945.
29. А. А. Баландин и Я. Т. Эйдус, Докл. АН СССР 49, 680 (1945).
30. А. Риз. Химия кристаллов с дефектами, ИЛ, М., 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*Л. Я. МАРГОЛИС*

# ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

## СООБЩЕНИЕ 2. АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Для выяснения механизма окислительного катализа на металлах и полупроводниках существенное значение имеет адсорбция кислорода и характер его связи с поверхностью катализаторов. В литературе опубликовано много работ по изучению химической адсорбции кислорода на различных твердых телах, результаты которых можно разделить на пять групп: 1) равновесие и кинетика адсорбции; 2) неоднородность поверхности; 3) растворение кислорода и решение твердого тела; 4) изменение электронных свойств полупроводников и металлов при адсорбции кислорода; 5) подвижность кислорода на поверхности катализаторов.

По данным исследователей [1], кислород сорбируется на металлах химически при сравнительно низких температурах ($-80 \div 0°$). Энергия активации сорбции кислорода на серебре и платине изменяется с заполнением, что указывает на неоднородность поверхности этих металлов и на различие в энергиях связи адсорбированного кислорода с металлами. Работы Чэпмена и Холла [2], электрохимические исследования Веселовского и Ракова [3] показали, что наряду с относительно непрочными соединениями кислорода с серебром при адсорбции наблюдается также образование более прочных соединений. На основании измерений равновесия реакции $Me + H_2O_{(газ)} \rightarrow H_{2(газ)} + Me{-}O$ Гонзальц и Парравано [4] рассчитали теплоту хемосорбции кислорода на никеле, платине и серебре. В результате взаимодействия металла с водяным паром возникают поверхностные соединения типа $NiO$, $PtO$ и $Ag_2O$. Сравнение теплот образования обычных фазовых окислов и таких поверхностных соединений показало, что для закиси никеля эти величины совпадают. Для окисей платины и серебра наблюдается резкое различие в значениях теплот образования, что указывает на неоднородность энергий связи кислорода с поверхностью металлов.

Крылов [5] установил два типа сорбции кислорода на массивной платине: 1) в интервале температур 120—300° с энергией активации 12—15 *ккал/моль* и 2) при температуре 400° и выше с энергией активации 40—60 *ккал/мол*. По данным Калиш [6], при адсорбции кислород внедряется в приповерхностные слои платины в количестве, равном десяткам монослоев. В последнее время Темкин и Кулькова [7] исследовали сорбцию кислорода на пористом серебре при 250° и пришли к выводу, что через 185 час. в металле растворяется до 5 монослоев кислорода. Таким образом, кислород легко внедряется в приповерхностные слои благородных металлов (платина, серебро), резко изменяя электронные свойства поверхности. В обзоре Ланиона и Трепнелла [8] по сорбции кислорода на металлах высказано предположение, что кислород сорбируется в виде иона $O^{2-}$ и что донорами электронов в этом случае является и *s* и *p*-оболочки атома металла.

Довольно подробно исследована хемосорбция кислорода на типичных окислительных катализаторах-полупроводниках ($V_2O_5$, $NiO$, $Cu_2O$ и др.). Измерения адсорбции кислорода на пятиокиси ванадия [9] при температурах 200—400° показало, что это типичная хемосорбция и заполнения поверхности невелики. Кларк и Барет [10] считают, что адсорбция кислорода на $V_2O_5$ уменьшает концентрацию дефектов на поверхности. По мнению Будара и Парравано [11], следует рассматривать на полупроводниках три типа сорбции кислорода с возрастающей энергией связи: 1) подвижный кислород на поверхности, 2) внедренный в междоузлие решеток, 3) кислород самой решетки. Подробное исследование Гарнера с сотрудниками [12] по хемосорбции кислорода на закиси никеля ($NiO$) и закиси меди ($Cu_2O$) показало, что адсорбированный кислород более реакционноспособен, чем кислород решетки. Адсорбция кислорода сопровождается электронными переходами с образованием ионов $O^-$, $O^{2-}$. Под влиянием адсорбции кислорода изменяется электропроводность окислов металлов. Краусс [13] приводит следующую зависимость изменения электропроводности от давления кислорода для различных окислов: $\sigma = p^{1}/^{n}$, где $n$ для $Cu_2O = 7$, $NiO = 4$, $CoO = 4$—5. Теплота сорбции кислорода на закиси меди изменяется с заполнением от 61 до 51 *ккал/моль* [12]. Грей и Дарби [14] считают, что адсорбция и десорбция кислорода на закиси меди ($Cu_2O$), закиси никеля ($NiO$), окиси марганца ($MnO$) и окиси цинка ($ZnO$) — процесс создания дефектов решетки, а следовательно процесс, изменяющий каталитическую активность окислов. Таков краткий итог исследований по адсорбции кислорода на поверхности металлов и полупроводниках. Целью нашей работы было изучение сорбции и подвижности кислорода на некоторых типичных окислительных катализаторах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Сорбция кислорода

Адсорбция кислорода изучалась нами на типичных окислительных катализаторах — пятиокиси ванадия ($V_2O_5$), хромите магния ($MgCr_2O_4$) и серебре в статической вакуумной установке при давлениях ниже 2 *мм* и различных температурах. Катализаторы подвергались длительной тренировке в вакууме при высоких температурах и давлении $10^{-6}$ *мм*. Серебряный катализатор вначале обрабатывался кислородом при температуре 250—260° для удаления следов органических веществ на поверхности, а затем длительно тренировался в атмосфере водорода. Кинетика

Таблица 1

**Сорбция кислорода на $V_2O_5$ и $MgCr_2O_4$**

| Катализатор | Энергия активации в *ккал/моль* | Температура в °С | Заполнение поверхности в % от монослоя при давлении 1,0 *мм* |
|---|---|---|---|
| $V_2O_5$ | 2—8,0 | 120—430 | 1—2 |
| $MgCr_2O_4$ | 8—25 | 180—350 | 10—20 |

хемосорбции кислорода на окислах, как было показано нами ранее [15], подчиняется уравнению Бэнхема $q = At^{1/n}$, где $1/n = \alpha RT$; $R$ — газовая постоянная; $T$ — абсолютная температура, $\alpha$ — коэффициент неоднородности.

Как показано Рогинским [16], это уравнение является типичным кинетическим уравнением активированной сорбции на неоднородной поверхности, характеризующейся экспоненциальным видом функции распределе-

ния по энергиям активации адсорбционного процесса. Следовательно, как на $V_2O_5$, так и на хромите магния имеется набор участков с различной энергией активации сорбции кислорода. В табл. 1 приведены основные характеристики процесса сорбции кислорода на этих катализаторах. По данным Дженкинса и Стона [17], сорбция кислорода на закиси меди описывается уравнениями Рогинского — Зельдовича $W = W_0e^{-\alpha q}$, также характерным кинетическим уравнением для процессов на неоднородной поверхности. Для сравнения с окисными контактами была изучена сорбция кислорода на серебре.

Результаты по изучению сорбции кислорода на пористом серебре согласуются с данными, полученными Темкиным и Кульковой [7]. В начале процесса скорость сорбции очень велика и поверхность катализатора быстро заполняется кислородом, а затем скорость сорбции падает, но процесс продолжается и кислород медленно проникает в приповерхностные слои металла.

## Кислородный изотопный обмен

Изотопный обмен является одним из методов, позволяющих установить подвижность атомов или молекул кислорода на поверхности и в решетке твердого тела. За последние годы кислородный изотопный обмен изучался рядом исследователей. Работы Винтера [18], Туровского и Вайнштейн [19], Борескова и Касаткиной [20] показали, что кислород решетки окислов металлов малоподвижен. Обычно заметный кислородный изотопный обмен на окисных катализаторах протекает при температурах на 100—200° выше температуры каталитического процесса (см. табл. 2). Исключением являются работы Карпачевой и Розена [21], которые обнаружили кислородный обмен на $MnO_2$, $CuO$ и $V_2O_5$ при более низких температурах, чем другие исследователи, что, вероятно, следует объяснить наличием дополнительного обмена с участием влаги как переносчика $O^{18}$.

Таблица 2

**Изотопный обмен кислорода на $MnO_2$, $V_2O_5$ и $NiO$**

| Катализатор | Температура обмена в °С | Энергия активации обмена в *ккал/моль* | Реакция | Температура протекания каталитического окисления в °С |
|---|---|---|---|---|
| $\alpha$-$MnO_2$ | 250—350 | 30 [20] | Окисление окиси углерода | 0+20 |
| $\beta$-$MnO_2$ | 250—350 | 45 | | |
| $V_2O_5$ | 450—550 | 40 [20] | Окисление углеводородов | 300—400 |
| $NiO$ | 400—500 | — | Окисление окиси углерода | 200—300 |

Скорости кислородного изотопного обмена значительно меньше скоростей каталитических окислительных реакций. В литературе не имеется данных по изотопному обмену кислорода, адсорбированного на поверхности металлов (серебро, платина). Нами изучен изотопный обмен кислорода на серебре при температурах 200, 220, 232, 288 и 320° и на платине при температуре 20, 120, 240, 320 и 420°. Металлы выдерживались длительное время при высоких температурах (300—400°) в атмосфере обычного кислорода $O^{16}$ до полного насыщения. Кислород из газовой фазы откачивался до давления $10^{-6}$ *мм*, и затем напускался тяжелый кислород с содержанием $O^{18}$ 15 атомн. %. Анализ газа производился масс-спектрометрически. Кинетика обмена подчиняется мономолекулярному закону. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Данные по обмену показывают, что кислород прочно связан с поверхностью металла. Так, изотопный обмен на платине начинается с заметной скоростью только после 250°. Заметная десорбция кислорода на платине наблюдается при значительно более высоких температурах. За 150 мин. при 420° обменивается до 5 монослоев кислорода. Реакции окисления водорода и углеводородов протекают с большой скоростью на платине при 20°. Следовательно, кислород, прочно связанный с поверхностью платины, не участвует в реакциях каталитического окисления. На серебре кислород более подвижен, чем на платине, так как в случае серебра изотопный обмен начинается при 220°, а каталитический окислительный процесс можно легко осуществить при 200°. Если рассчитать количество кислорода, вступающего в обмен на серебре, то при 320° за 25 мин. обменивается 4 монослоя кислорода, а при 230 за 180° мин. меньше одного монослоя. По данным Темкина и Кульковой, при 235° на серебре за 10 мин. сорбируется 1 монослой, а за 185 час. до 5 монослоев кислорода. Сопоставление данных по адсорбции и обмену на серебре показывает, что только часть адсорбированного кислорода подвижна. По данным японских исследователей [22], даже длительное восстановление серебра в водороде при 275° не удаляет атомов кислорода из металла. Следовательно, в приповерхностных слоях серебра и платины содержится значительное количество кислорода. Каталитическая реакция осуществляется не на чистой металлической поверхности, а, вероятно, на твердом растворе металла с кислородом.

Таблица 3

**Изотопный обмен кислорода на серебре и платине**

| Катализатор | Температура в °C | Константа скорости обмена на 1 $м^2$ в $мин^{-1}$ | Энергия активации обмена в *ккал/моль* |
|---|---|---|---|
| Серебро Ag, удельная поверхность 0,2 $м^2/г$ | 200 | Не обменивается | |
| | 220 | $4 \cdot 10^{-4}$ | |
| | 232 | $7 \cdot 10^{-4}$ | 13 |
| | 288 | $2 \cdot 10^{-3}$ | |
| | 320 | $5 \cdot 10^{-3}$ | |
| Платина Pt, удельная поверхность 0,8 $м^2/г$ | 20, 120, 240 | Не обменивается | |
| | 320 | $5 \cdot 10^{-6}$ | ~36 |
| | 427 | $4 \cdot 10^{-4}$ | |

## Промежуточные формы адсорбции кислорода

Почти все стадийные схемы каталитического окисления различных веществ предполагают диссоциацию кислорода на поверхности катализаторов. Рогинский [23] давно уже высказал предположение о существовании на поверхности ряда катализаторов ион-радикала кислорода $O_2^-$. Казарновский с сотрудниками [24] показали наличие такого молекулярного иона в твердых перекисях. Некоторые исследователи приписывают особые каталитические свойства серебра существованию устойчивой перекисной формы кислорода на его поверхности [25]. Однако в большинстве стадийных схем окисления углеводородов предполагается участие в процессе только атомарного кислорода.

Изучение кислородного обмена позволяет установить характер промежуточных форм при адсорбции. Образование и разрыв химических связей при изотопном обмене могут осуществляться без разделения электронов, входящих в состав электронных пар ковалентной связи (гетеролитический обмен), и с разделением этих пар (гомолитический обмен). Если смесь $O_2^{16} + O_2^{18}$ облучить ультрафиолетовым светом, способным вызвать диссоциацию кислорода на атомы, то происходит гомолитический обмен и появляются молекулы $O^{16}$ и $O^{18}$.

Изучение гомолитического обмена кислорода на различных твердых телах позволяет выяснить, происходит ли диссоциация кислорода на поверхности при адсорбции. Особенно интересными объектами для ис-

следования являются окислительные катализаторы, так как выяснение характера активных форм кислорода позволит более однозначно установить механизм окислительных процессов.

Нами совместно с В. А. Киселевым изучен гомолитический обмен кислорода на металлах — серебре и платине и на катализаторах-полупроводниках—пятиокиси ванадия и двуокиси марганца. Исходный кислород содержал 24 атомных процента $O^{18}$. Для нарушения равновесия между молекулами $O_2^{16}$ и $O_2^{18}$ в исходном газе последний разбавлялся кислородом $O^{16}$. Все катализаторы длительное время прогревались в атмосфере кислорода $O_2^{16}$. Реакционный объем откачивался до давления $10^{-6}$ *мм* и затем в газовую фазу вводился кислород, содержащий тяжелый изотоп кислорода $O^{18}$ (15 атомн. %). В газовых пробах, отобранных в течение 180 мин., масс-спектрометрически определялось изменение соотношения массы 36 ($O_2^{18}$) и массы 34 ($O^{16}O^{18}$). Это отношение является мерой гомолитического обмена кислорода на поверхности. В табл. 4 приведены данные по гомолитическому обмену кислорода на различных катализаторах.

Таблица 4

**Гомолитический обмен кислорода на различных катализаторах**

| Катализатор | Температура в °С | Константа скорости на 1 $м^2$ в $мин^{-1}$ |
|---|---|---|
| Серебро Ag | 200 | Нет обмена |
| | 200 | |
| | 232 | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| | 286 | $9,0 \cdot 10^{-4}$ |
| | 320 | $2,4 \cdot 10^{-3}$ |
| Платина Pt | 20 | Нет обмена |
| | 120 | |
| | 240 | |
| | 320 | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| | 470 | $4 \cdot 10^{-4}$ |
| Двуокись марганца $MnO_2$ | 120 | Нет обмена |
| | 240 | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| | 260 | $6 \cdot 10^{-4}$ |
| | 280 | $4 \cdot 10^{-3}$ |
| Пятиокись ванадия $V_2O_5$ | 400 | Нет обмена |
| | 435 | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| | 474 | $6 \cdot 10^{-5}$ |

Сравним константы скоростей кислородного обмена, гомолитического обмена с адсорбированным кислородом и константы десорбции на различных металлах. На серебре при 232° константы скорости гомолитического обмена в 2,5 раза меньше константы скорости кислородного обмена. Константа скорости десорбции при этой температуре равна константе скорости кислородного обмена. Это сопоставление показывает, что только часть молекул кислорода диссоциируется на поверхности серебра при 232°, и процесс кислородного обмена, вероятно, протекает как через образование настойких комплексов на поверхности, так и через рекомбинацию атомов кислорода. Повышение температуры сближает константы скоростей гомолитического изотопного обмена с обычным кислородным обменом и десорбции. При 290° эти константы почти равны. Следовательно, в этих условиях кислород, адсорбируясь на поверхности серебра, диссоциирует на атомы, и кислородный обмен протекает через стадии адсорбции, диссоциации молекулы на атомы и десорбции. На платине такое равенство констант этих процессов наблюдается только при температуре выше 400°. При более низкой температуре имеют место те же явления, что и на серебре.

Мы уже указывали выше, что на окислах полупроводников ($MnO_2$, $V_2O_5$ и др.) кислородный обмен можно наблюдать только при повышенной температуре. Поэтому выяснить, происходит ли диссоциация кислорода при адсорбции на этих катализаторах при температурах катализатора, пока невозможно.

Интересно отметить, что энергии активации гомолитического обмена кислорода на $MnO_2$ очень близки к энергиям активации кислородного обмена, определенным Касаткиной [20].

Для $MnO_2$, по данным Касаткиной, энергия активации равна 45 *ккал/моль*, а по нашим данным, для гомолитического обмена она равна 40 *ккал/моль*. Такая близость величин энергий активации на $MnO_2$ позволяет предположить диссоциативный механизм кислородного обмена. Иная картина на $V_2O_5$ — при 450° константа скорости кислородного обмена больше константы скорости гомолитического обмена и, вероятно, обмен кислорода протекает с участием молекул и атомов кислорода, т. е. на

Таблица 5

**Скорости гомолитического обмена адсорбции кислорода и окисления этилена на различных катализаторах**

| Катализатор | Температура в °С | Константы скорости в мин$^{-1}$. на 1 $м^2$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | адсорбции кислорода | реакции окисления этилена | гомолитического обмена |
| Серебро Ag | 230 | $10^{-3}$ | $2\cdot10^{-2}$ | $10^{-4}$ |
| | 288 | $10^{-2}$ | — | $10^{-3}$ |
| Платина Pt | 120 | $10^{-5}$—$10^{-4}$ | $6\cdot10^{1}$ | Нет обмена |
| | 250 | $10^{-4}$—$10^{-3}$ | $3,6\cdot10^{2}$ | $4\cdot10^{-9}$ |
| Двуокись марганца $MnO_2$ | 260 | $2\cdot10^{-1}$ | — | $6\cdot10^{-4}$ |
| | — | — | — | — |
| Пятиокись ванадия $V_2O_5$ | 435 | $2\cdot10^{-4}$ | $3\cdot10^{-1}$ | $2\cdot10^{-6}$ |
| | 474 | $6\cdot10^{-5}$ | — | $6\cdot10^{-5}$ |

поверхности при адсорбции образуются эти две формы. Данные по обмену подтверждают правильность схемы окисления водорода на платине с участием $O_2^-$, предложенной Крыловым и Рогинским[26]. Канадские исследователи [27] считают, что на поверхности серебра при адсорбции кислорода образуется 2 типа поверхностных соединений: $Ag_2O$ и $Ag_2O_2$. Данные по гомолитическому обмену показывают, что перекисная форма образуется не только на серебре, но и на других окислительных катализаторах — платине, пятиокиси ванадия и др. Поэтому избирательность серебра по отношению реакции окисления этилена в окись этилена вероятно не следует связывать только с легкостью образования перекисной формы кислорода на поверхности. Исследование адсорбции углеводородов на окислительных катализаторах [28] показало, что направление реакции окисления связано с характером ион-радикалов, образующихся на поверхности контактов. На различных металлах кислород создает различный по своим химическим и электронным свойствам полупроводниковый чехол [29] или твердый раствор Me — O. При взаимодействии углеводорода с такой поверхностью могут разрываться различные связи в молекуле, что и определит, в конечном итоге, избирательность процесса. Если определить константы скорости реакции ($O_2^{18} + O_2^{16} \rightarrow 2O^{16}O^{18}$), сравнить ее с константами скорости адсорбции и скорости каталитической реакции, то можно выяснить, является ли определяющей стадия диссоциации кислорода на атомы (табл. 5).

Скорость каталитической реакции на несколько порядков больше скорости диссоциации кислорода. Скорость сорбции также больше скорости гомолитического обмена, и только для $V_2O_5$ при 474° скорости этих процессов сравнимы. Вероятно, каталитическое низкотемпературное окисление на $V_2O_5$, серебре и платине протекает с участием, главным образом молекулярного иона кислорода $O_2^-$, а при повышении температуры равновероятно участие в реакции $O_2^-$ и $O^-$.

В заключение приношу благодарность В. Н. Литвакову за масс-спектрометрический анализ кислорода.

## ВЫВОДЫ

1. Изучена сорбция кислорода на типичных окислительных катализаторах $V_2O_5$, $MgCr_2O_4$ и Ag.

2. Изучен изотопный кислородный обмен на металлических окислительных катализаторах — серебре, платине — и показана малая подвижность кислорода на поверхности этих металлов.

3. Изучен гомолитический кислородный обмен ($O_2^{18} + O_2^{16} \rightarrow 2O^{16}O^{18}$), характеризующий степень диссоциации кислорода при адсорбции на различных катализаторах.

4. Показана частичная диссоциация кислорода при низких температурах на платине, серебре и окисных катализаторах.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
7.VI.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Reischauer, Z. phys. Chem. 26, 399 (1934); Фрумкин, Успехи химии 18, 4 (1949); A. Benton, L. Drake, J. Amer. Chem. Soc. 56, 255 (1934); M. Armbruster, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2645 (1942).
2. D. L. Chapman, W. R. Hall, Proc. Roy. Soc. A, 124, 478 (1929).
3. В. И. Веселовский, Ж. физ. химии 13, 1543 (1939); И. Н. Поспелова, А. А. Раков и С. Я. Пшежецкий, Ж. физ. химии 30, 1033 (1956).
4. O. D. Gonzalz, G. Parravano, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4533 (1956).
5. О. В. Крылов, Диссертация, М., 1949.
6. Т. А. Калиш, Диссертация, М., 1950.
7. М. И. Темкин и Н. В. Кулькова, Докл. АН СССР, 105, 1021 (1955).
8. M. Lanyon, B. Trapnell, Proc. Roy. Soc. A. 227, 386 (1955).
9. Л. Я. Марголис и Е. Г. Плышевская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, 415.
10. H. Clark, D. Y. Berets, Advan. of Cat., N 9 (1958).
11. G. Parravano, M. Boudart, Advan. of Cat. N 7, 47 (1955).
12. W. E. Garner, T. Y. Gray, F. S. Stone, Disc. Faraday Soc., N 8, 246 (1950).
13. W. Krauss, Z. Electrochem. 53, 320 (1949).
14. T. Y. Gray, P. W. Darby, J. Phys. Chem. 60, 201 (1956).
15. Л. Я. Марголис, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1951, 262; Л. Я. Марголис и Е. Г. Плышевская, там же, 1953, 365.
16. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, М., 1949.
17. T. Y. Jenkings, F. S. Stone, Advan. of Cat., N 9 (1958).
18. E. R. S. Winter, J. Chem. Soc. 1955, 2726; 1945, 3342.
19. Г. Я. Туровский и Ф. М. Вайнштейн, Докл. АН СССР 72, 297 (1950); 78, 1173 (1951).
20. Г. К. Боресков и Л. А. Касаткина, Ж. физ. химии 29, 453 (1955); Л. А. Касаткина, Диссертация, М., 1953.
21. С. М. Карпачева и А. Н. Розен, Докл. АН СССР 68, 1057 (1949); 75, 239 (1956).
22. Kozo Hirota, Jagushi, Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Japan 29, 996 (1956).
23. С. З. Рогинский, Теоретические основные применения изотопов для исследования химических реакций, Изд. АН СССР, М., 1956.
24. И. А. Казарновский и С. И. Райхштейн, Ж. физ. химии 21, 245 (1947).
25. П. В. Зимаков, Хим. наука и пром. 11, 24 (1957); П. В. Зимаков и Г. Д. Любарский, там же, 110, 112 (1956).
26. О. В. Крылов и С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 145.
27. W. W. Smeltzer, E. L. Tollefson, A. Cambron, Canad. J. Chem. 34, 1046 (1956).
28. Л. Я. Марголис, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 1175.
29. Л. Я. Марголис и С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, № 9, 107 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*А. В. КИСЕЛЕВ, И. Е. НЕЙМАРК, Д. П. ПОШКУС и М. А. ПИОНТКОВСКАЯ*

# ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГИДРООКИСИ МАГНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Гидроокись и окись магния широко применяются как катализаторы [1,2]. Благодаря большой удельной поверхности они во многих случаях применяются и как адсорбенты [3—5]. Основной характер придает гидроокиси магния адсорбционные свойства по отношению к веществам, проявляющим электронодонорные функции, качественно отличные от адсорбционных свойств кислых адсорбентов, таких как силикагель. Окись магния обладает простой кристаллической решеткой, и поэтому удобна для теоретических исследований энергии адсорбционных сил [6]. Адсорбционная активность гидроокиси и окиси магния сильно зависит от условий их получения [7—9], однако причины этой зависимости мало изучены, так как удельная поверхность и характер пористости образцов, на которых производились адсорбционные измерения, не определялись. Поэтому представляло интерес изучить влияние в отдельности как пористой структуры, так и степени дегидратации на адсорбционную активность окисей магния по отношению к адсорбатам разной природы.

В этой работе приведено исследование изменения пористой структуры гидроокиси магния при термической обработке в вакууме в широком интервале температур для выяснения не только зависимости адсорбционной активности окиси магния от термической обработки, но и выяснения механизма активации гидроокиси магния при ее разложении и механизма спекания продукта ее разложения — окиси магния. Детальное исследование адсорбционных свойств гидроокиси и окиси магния будет сделано в следующей работе.

Гидроокись магния имеет слоистую кристаллическую решетку и поэтому, как показали электронно-микроскопические исследования [10,11], обычно встречается в виде пластинок, которые могут быть упакованы в произвольном порядке друг к другу, так что между ними образуются относительно большие щели и капилляры. При термической обработке гидроокиси магния в вакууме при 250—350° происходит ее разложение и переход в окись магния [12,13], что сопровождается резким уменьшением величины кристаллитов [7,9] и многократным увеличением удельной поверхности [14,15], но форма первичных пластинок гидроокиси магния при этом сохраняется [16]. Дальнейшее повышение температуры прокаливания вызывает спекание окиси магния: увеличение размера кристаллитов [7,16] и уменьшение удельной поверхности [14, 15] и объема пор [15]. Изменение структуры пор гидроокиси магния при термической обработке изучено недостаточно [17, 18].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поскольку представляло интерес исследовать появление тонкой пористости при термическом разложении гидроокиси, исходный образец гидроокиси не должен был обладать тонкими порами. Широкопористый образец

гидроокиси магния для наших исследований готовился прибавлением по каплям избытка горячего раствора едкого натра к почти насыщенному горячему раствору сернокислого магния при энергичном перемешивании*. После осаждения препарат сначала на сутки оставлялся под маточным раствором. Затем осадок промывался водой декантацией, до отрицательной реакции промывных вод на ион $SO_4^{2-}$, формировался в виде цилиндриков и сушился при температуре 140°. Образцы для исследования получались из этого исходного образца гидроокиси магния прокаливанием отдельных порций в высоком вакууме при температурах 200, 350, 500, 1000 и 1400°. До 500° прокаливание гидроокиси производилось в стеклянной ампуле адсорбционной установки, а при 1000° — в кварцевой ампуле, припаиваемой к установке посредством переходной трубки кварц-стекло. При 1400° прокаливание производилось в вольфрамовой вакуумной печи **. Температура и время прокаливания, а также содержание воды в образцах после прокаливания, определенное по потере веса при прогреве до постоянного веса при 1000°, приводится в таблице.

Таблица

**Условия приготовления и структурные свойства исследованных образцов гидроокиси и окиси магния**

| Температура прокаливания в °C | Время прокаливания в часах | Содержание воды в образцах в % | Диаметр пор $d$ в Å | Общий объем пор $v_s$ в $см^3$ | | Поверхность скелета $s$ $м^2$ | | Поверхность адсорбционной пленки $s'$ в $м^2$ | | $s'/s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | приведенный к 1 г гидроокиси магния, откаченной при 200° | на 1 г образца | приведенная к 1 г гидроокиси магния, откаченной при 200° | на 1 г образца | приведенная к 1 г гидроокиси магния, откаченной при 200° | на 1 г образца | |
| 200 | 4 | 31,9 | 450 | 0,71 | 0,71 | 69 | 69 | 66 | 66 | 0,96 |
| 350 | 4 | 5,2 | 450 | 0,78 | 1,09 | 213 | 297 | 63 | 87 | 0,30 |
| 500 | 8 | 1,9 | 450 | 0,78 | 1,12 | 200 | 287 | 66 | 94 | 0,33 |
| 1000 | 10 | — | 400 | 0,48 | 0,71 | 80 | 119 | 43 | 64 | 0,54 |
| 1400 | 3 | — | 250 | 0,16 | 0,23 | 27 | 40 | 25 | 37 | 0,93 |

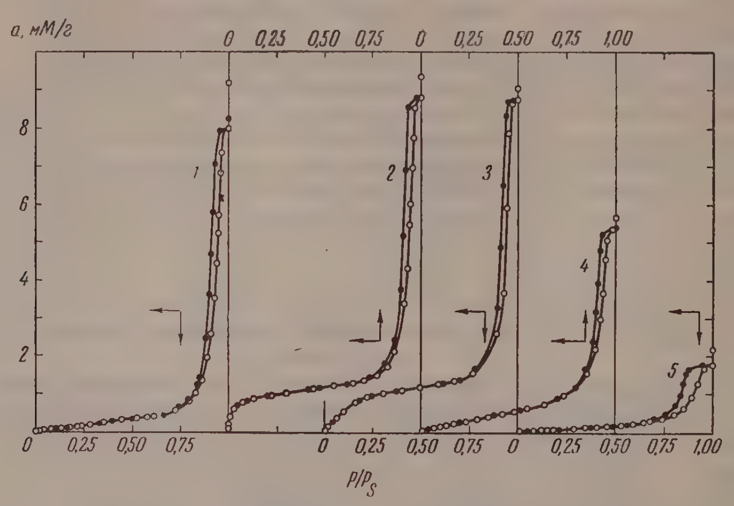
Пористая структура полученных образцов определялась из адсорбционно-десорбционных изотерм паров бензола, измерения которых производились при 20° в чувствительной вакуумной установке с жидкостной капиллярной микробюреткой, описанной в работе [19]. Так как уравнение БЭТ в большинстве случаев оказалось неприменимым к изотермам адсорбции паров бензола на исследованных образцах окиси магния, то удельные поверхности скелета этих образцов $s$ определялись методом БЭТ из изотерм низкотемпературной адсорбции паров азота, измерения которых производились на объемной установке [20]. Площадь, занимаемая молекулой азота в плотном монослое, принималась равной 16,2 Å². Величины поверхностей адсорбционных пленок $s'$, образующихся на стенках пор к началу гистерезиса, определялись из изотерм адсорбции и десорбции паров бензола в области гистерезиса термодинамическим методом [21]. Кривые распределения объема пор $v$ по их эфективным диаметрам $d$ вычислялись из десорбционных изотерм для паров бензола, применяя уравнение Кельвина. Общий объем пор $v_s$ определялся как объем жидкого бензола, адсорбированный при давлении насыщенных паров.

* Получение гидроокиси магния было произведено И. Е. Неймарком и М. А. Пионтковской в Институте физической химии Академии наук Украины, а термическая обработка и исследование адсорбции — А. В. Киселевым и Д. П. Пошкусом в Лаборатории адсорбции Московского университета.

** Авторы благодарят Я. И. Герасимова и А. М. Евсеева за предоставленную возможность воспользоваться этой печью.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные изотермы адсорбции и десорбции паров бензола на исследованных окисях магния показаны на фиг. 1. Величины адсорбции выражены в миллимолях на 1 *г* исходной гидроокиси магния, откаченной при 200°. Как видно из фиг. 1, в области небольших относительных давлений пара $p/p_s$ величина адсорбции и форма адсорбционных изотерм




Фиг. 1. Адсорбционно-десорбционные изотермы паров бензола на образцах, прокаленных при:

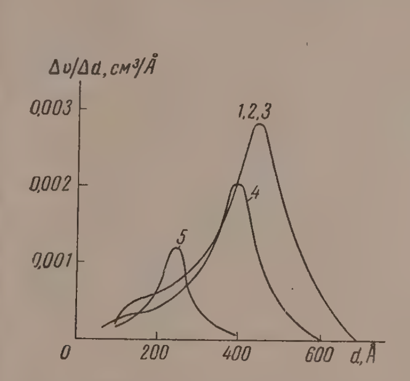
*1* — 200°; *2* — 350°; *3* — 500°; *4* — 1000°; *5* — 1400°. Черные точки — десорбция. Координаты для каждой изотермы указаны стрелками

меняется очень сильно в зависимости от температуры прокаливания гидроокиси магния. В области высоких относительных давлений все адсорбционные изотермы имеют хорошо выраженные капиллярно-конденсационные гистерезисные петли с крутым подъемом в узком интервале $p/p_s$. После этого рост адсорбции резко замедляется. В отличие от начальной области изотерм капиллярно-конденсационная область для образцов, полученных при 200, 350 и 500°, почти не изменяется. Кривые распределения объема пор по их эффективным диаметрам для этих образцов приведены на фиг. 2. Они практически совпадают и имеют максимум при эффективном диаметре пор, равном приблизительно 450 Å. При дальнейшем повышении температуры прокаливания кривые распределения смещаются в сторону меньших диаметров, т. е. происходит сужение крупных пор. Так, при 1000° диаметр пор в максимуме кривой распределения равен приблизительно 400 Å, а при 1400° — лишь 250 Å. Следует отметить большую термостойкость скелета полученной и исследованной нами крупнопористой гидроокиси магния, так как максимум кривой распределения даже после прокаливания в вакууме при 1400° соответствует порам с диаметром ~250 Å. Большая термостойкость образцов, обладающих крупными порами, наблюдается и в случае силикагелей [22], особенно при прокаливании в вакууме [23].

На фиг. 3 приведены графики зависимости удельной поверхности скелета $s$, поверхности адсорбционной пленки, образующейся к началу гистерезиса $s'$, и общего объема пор $v_s$ от температуры прокаливания гидроокиси магния. Из фиг. 3 видно, что в то время, как величина удельной поверхности скелета адсорбента $s$ при термической обработке гидроокиси магния меняется очень сильно и проходит через максимум, положение которого соответствует химическому разложению гидроокиси [14], ве-

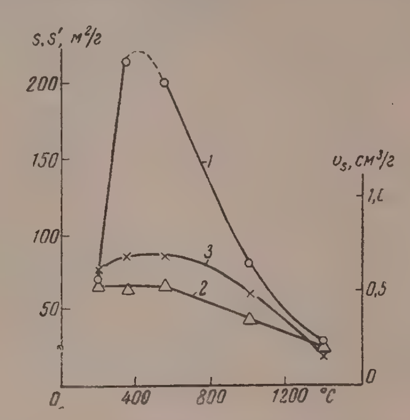
личина поверхности адсорбционной пленки $s'$ для образцов, прокаленных до 500°, остается приблизительно постоянной и лишь с дальнейшим повышением температуры прокаливания (1000 и 1400°) постепенно уменьшается.

Общий объем пор $v_s$ после обработки гидроокиси при 350° несколько увеличивается (приблизительно на 10%). В то же время объем крупных пор, заполняющихся в процессе капиллярной конденсации от начала гис-




Фиг. 2. Кривые распределения объема пор по их эффективным диаметрам для образцов, прокаленных при:

1 — 200°; 2 — 350°; 3 — 500°; 4 — 1000°; 5 — 1400° в расчете на 1 г гидроокиси магния, откаченной при 200°




Фиг. 3. Зависимость удельной поверхности $s$(1), поверхности адсорбционной пленки $s'$(2) и общего объема пор $v_s$ (3) образцов от температуры прокаливания. Левая шкала — удельные поверхности, правая — объемы пор, в расчете на 1 г гидроокиси магния, откаченной при 200°

терезиса до насыщения, остается постоянным. При 350 и 500° общие объемы пор приблизительно совпадают, а при более высоких температурах $v_s$ резко уменьшается (при 1000° общий объем пор $v_s$ составляет приблизительно 60%, а при 1400° 20% от общего объема пор исходной гидроокиси магния, откаченной при 200°).

Полученные данные позволяют представить следующую картину изменения структуры пор исходной гидроокиси магния при ее термической обработке. Исходная гидроокись магния, откаченная при 200°, как видно из кривой распределения объема пор, является широкопористым образцом ($d$ = 450 Å) с большим объемом пор ($v_s$ = 0,71 *см³/г*). Величины удельной поверхности скелета $s$ и адсорбционной пленки $s'$ для исходного образца близки. Это показывает, что в нем практически нет микропор, заполняющихся в первичном адсорбционном процессе без гистерезиса. На это же указывает положение начала гистерезиса при довольно высоких относительных давлениях (приблизительно при $p/p_s$ = 0,6, чему соответствует $d$ = 80 Å). При переходе этой гидроокиси магния в окись при 350° происходит сильное увеличение удельной поверхности скелета $s$ (она возрастает приблизительно в 3 раза), но объем и размеры пор, в которых происходит капиллярная конденсация, остаются неизменными. Это, по-видимому, связано с образованием в первичных сплошных пластинках гидроокиси магния, образующих ее скелет, множества тонких трещин, заполняющихся без гистерезиса.

Образование тонкой структуры происходит в результате выделения воды из пластинок гидроокиси и перестройки кристаллической структуры $Mg(OH)_2$ в кристаллическую структуру MgO, молярные объемы которых различны. Неизменность величины адсорбционной пленки $s'$, а также кривой распределения объема пор по размерам при переходе гидроокиси

в окись магния при 350° указывает на то, что структура крупных пор — зазоров между пластинками гидрата окиси магния — при этом не разрушается. Таким образом, образец при этой температуре прокаливания обладает бидисперсной структурой; он сохраняет однородно крупнопористый остов исходной гидроокиси, но стенки этого остова в свою очередь пронизаны тонкими порами (трещинами). Дальнейшее повышение температуры прокаливания до 500° вызывает уже некоторое спекание тонкой структуры, так как влечет за собой уменьшение удельной поверхности образца. В первую очередь, вероятно, исчезают мелкие трещины, структура же крупных пор еще остается незатронутой, на что указывает постоянство величины поверхности адсорбционной пленки $s'$, неизменность кривой распределения крупных пор и их объемов. При более высоких температурах (1000 и 1400°) одновременно с закрытием все более крупных трещин в стенках скелета происходит уже и заметное сокращение размеров крупных пор, так как кривые распределения объема пор смещаются в сторону меньших их диаметров. Вследствие этого уменьшается не только величина $s$, но и величина поверхности адсорбционной пленки $s'$ и объем пор $v_s$, причем для образца, полученного при 1400°, величина удельной поверхности скелета $s$ снова становится приблизительно равной величине поверхности адсорбционной пленки $s'$, т. е. в этом образце мелкие поры исчезают, и структура из бидисперсной (тонко и крупнопористой) снова тановится однородно крупнопористой.

## ВЫВОДЫ

1. Адсорбционным методом исследовано изменение пористой структуры широкопористой гидроокиси магния при термической обработке в вакууме.

2. При переходе гидроокиси магния в окись магния при 350° происходит увеличение удельной поверхности за счет образования тонких трещин в первичных пластинках гидроокиси магния, образующих ее широкопористый скелет. Нагревание при 500° вызывает некоторое уменьшение удельной поверхности за счет спекания этих тонких трещин. Структура крупных пор при 350 и 500° не изменяется.

3. Нагревание в вакууме при 1000° приводит к заметному спеканию окиси магния, однако размеры крупных пор уменьшаются еще незначительно. При 1400° происходит сильное сужение и крупных пор.

Институты физической химии
Академий наук СССР и УССР
и Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1.VII.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Дзисько, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, 1955.
2. С. Беркман, Д. Морелл и Г. Эглофф, Катализ в органической и неорганической химии, Гостоптехиздат, М.— Л. 1949.
3. L. D. Betz, C. A. Noll, J. J. Maguire, Industr. and Engng. Chem. 32, 1323 (1940).
4. H. G. Cassidy, J. Amer. Chem. Soc. 62, 3075 (1940).
5. H. Brockmann, Disc. Faraday Soc. 1949, N 7, 58.
6. А. В. Киселев и Д. П. Пошкус, Ж. физ. химии 32, 2824 (1958).
7. Г. А. Чистякова, Кандидатская диссертация, 1947.
8. Ю. К. Новодранов, Уч. зап. ЛГУ, серия хим. наук, вып. 3, № 18 (1938)
9. A. B. Lamb, C. D. West, J. Amer. Chem. Soc. 62, 3176 (1940).
10. W. Feitknecht, H. Studer, Kolloid-Z. 115, 19 (1949).
11. L. Marton, J. Appl. Phys. 16. 131 (1945).
12. S. J. Gregg, R. J. Razouk, J. Chem. Soc. 1949, 31, 36.
13. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько и М. С. Борисова, Ж. физ. химии 27, 1176 (1953).

14. S. J. Gregg, R. K. Packer, J. Chem. Soc. 1955, 51.
15. S. J. Gregg, R. K. Packer, K. H. Wheatley, J. Chem. Soc. 1955, 46
16. W. R. Eubank, J. Amer. Ceram. Soc. 34, 225 (1951).
17. A. C. Zettlemoyer, W. C. Walker, Industr. and Engng. Chem. 39, 69 (1947).
18. Е. Н. Никитин, Докл. АН СССР 90, 591 (1953).
19. А. В. Киселев и Ю. А. Эльтеков, Ж. физ. химии 31, 250 (1957).
20. А. В. Киселев и Е. В. Храпова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 389.
21. А. В. Киселев, Успехи химии 14, 367 (1945).
22. Г. К. Боресков, М. С. Борисова, В. А. Дзисько, А. В. Киселев, А. О. Лихачева и Т. Н. Мороховец, Докл. АН СССР 62, 649 (1948).
23. Л. Д. Белякова и А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 119, 298 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 2

*Я. К. СЫРКИН*

# ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В химической кинетике вплоть до последнего времени наблюдается недооценка молекулярных реакций. Обычно предполагается, что с достаточно большой скоростью могут протекать только радикальные реакции или реакции с образованием промежуточных неустойчивых ионов (карбониевых или карбанионов). Возникновение этого представления отчасти связано с тем, что один из основных методов теоретического рассмотрения строения молекул — метод HLSP—переоценивает отталкивание между несвязанными атомами [1]. С другой стороны, кинетические исследования часто не дают однозначного ответа на вопрос о механизме реакций. Зачастую с кинетическими опытными данными совместимы разные механизмы как радикальные, так и ионные и молекулярные, так что вывод о том, что реакции идут по механизмам, отличным от молекулярного, основанный только на кинетических данных, часто не является достаточно надежным.

Скорость реакции зависит экспоненциально от энергии и энтропии активации; поэтому небольшие изменения в $\Delta S$ * и $\Delta H$ * могут вызвать значительное уменьшение скорости. Наименее невыгодный путь реакции сильно отличается от пути с небольшим изменением $\Delta H$ *. Это можно сформулировать так, что путь реакции — это путь минимального структурного изменения. Отнюдь не всегда химические процессы идут через радикалы или карбониевые ионы и карбанионы. К сожалению, зачастую промежуточные ионы постулируются без количественного учета энергетических факторов. Образование карбониевых ионов и карбанионов в подавляющем большинстве случаев, за редкими исключениями, крайне невыгодно. Гипотеза карбониевых ионов и карбанионов, оправданная в некоторых реакциях, была распространена далеко за пределами случаев, когда она является научной необходимостью. В большинстве случаев — это упрощающее предположение, не вытекающее однозначно из опыта, не доказанное и дающее кажущееся объяснение. Присоединение протона требует десольватации $H_3O^+$ *aq*, на что нужно 260 *ккал/моль*, а энергия сольватации карбониевого иона вряд ли может достигнуть такого большого значения, как энергия сольватации $H_3O^+$. Однако известно, что ионы $H^+$ и $OH^-$ являются во многих реакциях необходимым условием их протекания. Поэтому естественно предположить, что в ряде случаев ион участвует в активном комплексе, реагирует и регенерируется в акте реакции.

Во всех молекулярных реакциях кинетические параметры, определяющие скорость, т. е. энергия активации и энтропия переходного состояния, зависят от строения активного комплекса. Поэтому понятия «реакционного центра» или «места атаки» не имеют здесь физического смысла. Проблема «реакционной способности» и «механизма реакции» должна быть перенесена от молекул в начальном состоянии к рассмотрению активного комплекса.

Молекулярные и ионные реакции могут осуществляться через циклические активные комплексы, в которых чередуются рвущиеся и возни-

кающие связи. Мы полагаем, что такие циклические комплексы могут быть рассмотрены по аналогии с циклическими молекулами в методе молекулярных орбит. Такое рассмотрение показывает, что энергия циклического комплекса, в котором старые связи разрыхлены, а новые еще не образовались, понижена за счет делокализации, так что энергия активации уменьшена и возможно протекание реакции с достаточной, измеримой скоростью. Пусть, например, реагируют молекулы $AB, CD$ и $EF$ с образованием новых молекул $BC$, $DE$ и $FA$. Если энергии связей исходных молекул равны $\Sigma E$, а сумма энергий, необходимых для разрыхления исходных изолированных молекул до расстояний, соответствующих расстояниям в активном комплексе, равна $\Sigma E'$, то сведение молекул в циклический активный комплекс дает снижение энергии на некоторую величину, которую можно представить, как $\alpha (\Sigma E - \Sigma E')$, где $\alpha < 1$. При этом энергия активации будет равна

$$A = \Sigma E' - \alpha (\Sigma E - \Sigma E').$$

Метод молекулярных орбит уже в своей простейшей форме приводит к существенным выводам относительно 5-, 6- и 7-членных циклов. Во всех случаях теория приводит к существованию трех связывающих орбит. Это означает, что в цикле $C_5H_5$ есть место для шестого электрона с образованием иона $C_5H_5^-$ с энергией 6,48 $\beta$, в цикле $C_6H_6$ эти уровни занимают шесть электронов в нейтральной молекуле с энергией 8 $\beta$, а в цикле $C_7H_7$ есть места на связывающих орбитах только для шести электронов с энергией 9 $\beta$, так что этот цикл устойчив в виде положительного иона $C_7H_7^+$. Эти выводы теории полностью подтверждены опытом. Мы предполагаем, что и в химической кинетике значительную роль играет 5-, 6- и 7-членные циклы с шестью электронами и выводы относительно энергий этих циклов, основанные на расчетах энергий $\pi$- электронов, могут быть в качественной форме перенесены и на циклы с $\sigma$-связями.

С этой точки зрения мы рассмотрели ранее [2] механизм обмена водорода между спиртами и тяжелой водой. Эту реакцию обычно рассматривали как ионную, с привлечением диссоциации воды. Однако опыт показал [3], что реакция идет очень быстро при обыкновенной температуре и в растворе и в парах, что исключает, по-видимому, и радикальный и ионный механизмы. Таким образом, обмен между связями N—H, O—H и т. п., по-видимому, вовсе не требует предварительного разрыва или ионизации. Очень быстрый обмен между водой и спиртом доказан также методом ядерного парамагнитного резонанса [4]. Следует указать, что метод меченых атомов заставил в ряде случаев пересмотреть прежнее предположение о том, что реакции идут в несколько стадий, так как для некоторых реакций (перегруппировки и др.) было доказано, что они идут в одном акте. Весьма убедительным аргументом против радикальных механизмов являются перегруппировки, при которых присходит перемещение групп из положения 1 в орто- (с инверсией) или в пара-положение ( без инверсии), минуя мета-положение. Сопоставим ряд реакций, которые, как известно, заключаются во внутримолекулярном перераспределении связей в шестичленных циклах. Рассмотрим два аллилвиниловых эфира (1) и (2), причем возникающие связи мы будем обозначать пунктиром, а рвущиеся связи — перечеркнутой чертой.

(1) (2)

В обоих случаях образуются альдегиды, причем рвутся связи C—O$\sigma$, C—C$\pi$ и C—C$\pi$, а образуются связи C—O$\pi$, C—C$\sigma$ и C—C$\pi$. Энергия акти-

вации для перегруппировки (1) равна 30600 *кал/моль*, а для (2) — 29300 *кал/моль*. Близкие значения имеют энергии активации при перераспределении связей в (3) и (4), где рвутся связи C—Cσ, C—Cπ, C—Cπ и возникают связи C—Cσ, C—Cπ, C—Cπ.

(3) (4)

Для (3) энергия активации равна 28300, а для (4) 25800 *кал/моль*. Для ряда других реакций такого типа, как (3) и (4), энергия активации также лежит между 28400 и 25800 *кал/моль*. Энтропия активации для таких реакций отрицательна и составляет от —11 до —14 энтр. ед., что связано с понижением термодинамической вероятности при образовании закрученного цикла [5].

К реакциям типа [4] — миграции алкенильной группы с двойной связью — относится и реакция (5)

(5)

с энергией активации 26200 *кал/моль*. При достаточно высоких температурах реакция димеризации бутадиена в газовой фазе протекает, как гомогенная реакция второго порядка. По-видимому, при этом процесс идет через 6-членный циклический активный комплекс [6] с энергией активации 26800 *кал/моль* [6].

(6)

Для сходной реакции бутадиена с этиленом $E = 27500$ *кал/моль*. В других реакциях Дильса-Альдера, которые, как мы полагаем, идут через 6-членные комплексы, рвутся три π-связи C—C и возникают две σ-связи C—C и одна π-связь C—C, причем энергия активации составляет 15 *ккал/моль*.

Если сопоставить все рассмотренные выше реакции, которые либо экзотермичны, либо термонейтральны, то можно сделать некоторые

(7)

выводы относительно наблюдаемых энергий активации. В этилвиниловом эфире [7] при перераспределении рвутся связи С—Н, С—О $\sigma$ и С—С$\pi$, а появляются связи С—О$\pi$, С—Н и С—С $\pi$. Энергия активации реакции равна 43800 *кал/моль*.

При некоторых условиях возможно образование 4-членных циклов, как это имеет место при распаде октафторциклобутана $C_4F_8$. При низких давлениях в известной области температур этот распад идет мономолекулярно с энергией активации 62500 *кал/моль* через 4-членный цикл. Отсюда для обратной реакции с разрывом двух $\pi$-связей С—С и образованием двух $\sigma$-связей С—С энергия активации должна быть равна 25000 *кал/моль*. Примерно такие же соотношения должны наблюдаться и для реакции образования циклобутана из двух молекул этилена. Существенно, что реакция распада $C_4H_8$ могла бы идти с разрывом одной связи с образованием бирадикала, который мог бы в дальнейшем реагировать по цепному механизму. Вместо этого при некоторых условиях выгоднее разрыв двух С—С-связей с образованием конечного продукта в одном акте через 4-членный комплекс. По-видимому, через 4-членный циклический активный комплекс идет и перегруппировка Шенберга (7а) с энергией активации

ClH₄C₆—O—C(S)(O) ... C₆H₄Cl

→ ClC₆H₄O—CO—SC₆H₄Cl

(7а)

38,2 *ккал* и с $\Delta S^{\times} = -12{,}6$. То же относится к реакции обмена между молекулами $ClF_3$, которые имеют симметрию $C_{2v}$, вместо $C_{3v}$. Это означает, что одна связь Cl—F отличается от двух других. Уширение линий ядерного магнитного резонанса $F^{19}$ можно интерпретировать, как указание на обмен фтором через димеры (7б).

F₂Cl(F)(F)ClF₂

(7б)

Сравнение ряда реакций показывает, что большое значение имеет энергия рвущейся связи, ее рост обуславливает увеличение энергии активации. Из (1), (2) и (7) видно, что замена связи С—С $\pi$ ($\sim$ 40 *ккал*) на С—Н ($\sim$ 85 *ккал*) вызывает значительное увеличение $A$ от 30 до 44 *ккал*. Для реакции Дильса-Альдера $A$ колеблется от 15 до $\sim$ 24 *ккал*. Переход к реакциям (3), (4) и (5), когда рвется связь С—С $\sigma$ вместо С—С $\pi$, как в случае реакции Дильса-Альдера, вызывает увеличение $A$. Переход от (1) к (2) сопровождается уменьшением энергии активации. Роль метильной группы заключается, возможно, в дополнительном сопряжении, которое уменьшает двоесвязность связи $>C = CH_2$. Вообще влияние заместителей сказывается на энергии активации в зависимости от разности сопряжения, обусловленного этим заместителем в активном комплексе и в начальном состоянии.

Если возникающие связи значительно прочнее рвущихся, это, при прочих равных условиях, сопровождается уменьшением энергии активации. В этом проявляется своеобразная симбатность между термодинамикой и кинетикой. Дело не только в том, что на разрыхление слабой связи тратится меньше энергии, а также в том, что сопряжение в активном комплексе за счет возникающей более прочной связи дает более заметное снижение энергии.

Имеется много опытных данных по 4-членным циклам. Однако приведенный выше пример показывает, что переход от двух двойных связей к четырем ординарным в циклобутане, несмотря на наличие напряжения, идет со сравнительно небольшой энергией активации. По эмпирическому правилу Гиршфельдера [7] энергия активации равна приблизительно 28% от энергии рвущихся связей при реакции типа $AB + CD = AC + BD$ в экзотермическом направлении. Если рассматривать примеры реакций Гиршфельдера как молекулярные, то его правило относится к четырехчленным циклам. В таблице указаны реакции, идущие через 6-членные активные комплексы, приведены энергии активации и указана сумма энергий рвущихся связей. Мы в качестве энергий связей взяли наименьшие значения (C—C $\sigma \sim 63$; C—C $\pi \sim 39$; C —O $\sigma \sim 75$; C — O $\pi \sim 75$, C=H — 85 *ккал*). В последнем столбце показано отношение энергии активации к сумме энергий рвущихся связей. Даже при нашем допущении $\frac{A}{\Sigma E}$ лежит в пределах от 0,13 до 0,23. Если взять более точные, т. е. более высокие энергии связей, то отношение будет еще меньше.

Как видно, в общем случае образование 6-членных циклов выгоднее 4-членных. По-видимому, это связано со спецификой 6-членного цикла, для которого характерно значительное снижение энергии. Следует также отметить, что методом ядерного резонанса показано, что в ряде случаев образующиеся за счет водородной связи тримеры (6-членные циклы) и тетрамеры (8-членные циклы) устойчивее димеров [8].

## ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ

Обычную реакцию протонирования в теории кислотного катализа следовало бы представить схемой (8)

$$S + H_3O^+ \cdot aq = SH^+ \cdot aq + H_2O \qquad (8)$$

Затем от вещества $SH \cdot aq$ разными способами переходят к конечному продукту. Вместо этого в ряде случаев процесс, как мы думаем, может идти как молекулярный по уравнению (9)

$$S + H_3O^+ \cdot aq = S' + H_3O^+ \cdot aq \qquad (9)$$

например (10)

(10)

Эта реакция идет с энергией активации 20580 *кал* с предэкспонентом $10^{10,6}$.

Соответственно может действовать ион $OH^-$ с регенерацией в одном акте (11)

$$S + OH^- \cdot aq = S' + OH^- \cdot aq \qquad (11)$$

например (12)

(12)

Энергия активации этой реакции на 6 *ккал* меньше, чем в случае катализа ионами $H_3O^+$. Точно так же с регенерацией может действовать нейтральная молекула кислоты или воды. Такие реакции, катализируемые $H_3O^+$, $OH^-$, $H_2O$, HA могут идти через шестичленные комплексы, но с разными энергиями активации. Так же, вероятно, объясняется гидролиз амидов, катализируемый кислотами и основаниями.

Если это так, то отпадает необходимость необоснованного постулата о промежуточных ионах, существующих в качестве самостоятельных кинетических единиц. Образование и распад активного комплекса, приводящий сразу к конечным продуктам, обеспечивает, как мы полагаем, в ряде случаев наименее невыгодный путь реакции. Экспериментально (методом меченых атомов) установлено, что во многих органических реак-

Таблица

| Реакция, идущая через 6-членный активный комплекс | Энергия активации $A$ | Сумма энергий рвущихся связей $E$ | $\frac{A}{\Sigma E}$ |
|---|---|---|---|
| $C_3H_5-O-CH=CH_2$<br>$C_3H_5-O\ C(CH_3)=CH_2$ | 29—30 | 153 | 0,2 |
| $(C_3H_5)-C(COOEt)_2-C(CH_3)=CH_2$<br>$(C_3H_5)\ C\ (CN)_2C\,(C_2H_5)=CHCH_3$<br>$C_3H_5C\,(CN)_2-C_6H_9$ | 26—28 | 141 | 0,2 |
| Димеризация циклобутадиена | 26 | 117 | 0,23 |
| Реакции Дильса-Альдера | 15 | 111 | 0,13 |
| $CH_3CH_2OCH=CH_2$ | 44 | 201 | 0,22 |
| $(CH_3CO)_2O=CH_3COOH+CH_2CO$ | 34,5 | 235 | 0,15 |
| $C_3H_7OC_2H_5=CH_3CHO+C_3H_6$ | 43,6 | 200 | 0,22 |
| $(CH_3CHO)_3=3CH_3CHO$ | 44,2 | 225 | 0,19 |
| $n$-$(C_3H_7CHO)_3=3C_3H_7CHO$ | 42 | 225 | 0,19 |
| втор. $(C_3H_7CHO)_3=3C_3H_7CHO$ | 42,8 | 225 | 0,19 |

циях происходит, например, прямой разрыв связей С—Н с образованием новой связи с другим атомом углерода. Мы полагаем, что это может осуществиться через 5-, 6- и 7-членные активные комплексы. Кроме того, в активных комплексах отталкивание может быть уменьшено за счет чередования диполей (13) при разрыве и последующем образовании

(13)

полярных связей. Так, например, при диспропорционировании гидразобензола реакция может легко идти через шестичленный комплекс, по

$$C_6H_5NH-NHC_6H_5 \ldots \rightarrow C_6H_5NNC_6H_5 + 2C_6H_5NH_2 \qquad (14)$$

схеме (14). Такое течение реакции подтверждается опытом с меченым азотом [9].

Реакции изомеризации и миграции двойной связи типа (15)

$$C_6H_5-CH_2-CH=CH_2 \rightarrow C_6H_5-CH=CH-CH_3 \qquad (15)$$

протекают, как мы полагаем, без предварительного образования карбанионов, а в одном акте при действии иона $OH^-$ и его одновременной регенерации (16)

$$C_6H_5-CH{=}{=}CH{=}{=}CH_2;\ H---\overset{-}{O}---H \qquad (16)$$

В этом случае в активном комплексе имеется дополнительное сопряжение с бензольным кольцом, которое усилено в конечном продукте. В этом

выигрыше сопряжения, по-видимому, и заключается термодинамический смысл реакции. Так же, вероятно, идет изомеризация сафрола в изосафрол в присутствии иона $OH^-$, изомеризация итаконового ангидрида в цитраконовый (17).

```
H----CH2=====C——————C=O
|            ‖        \
|            ‖         O
-O----H——+——CH——————C/
                     \\O        (17)
```

Так же можно представить себе реакцию 2-го порядка распада диацетоналкоголя под действием ионов $OH^-$ (18)

$$(CH_3)_2\,C\,(OH)\,CH_2COCH_3 + OH^- = 2CH_3COCH_3 + OH^-$$

```
(CH3)2-C=====O——+——H
       |           ¦
H3COC-CH2---H——+——O-        (18)
```

Энергия активации этой реакции составляет 18 *ккал/моль*.

Реакция дегидратации спирта (19)

$$(CH_3)_3\,COH \rightarrow (CH_3)_2\,C = CH_2 + H_2O \qquad (19)$$

протекает легко по схеме (20)

```
          CH2——+——H
         //         \   +
(CH3)2-C<            >OH2        (20)
         \          /
          O-------H
          |
          H
```

Катализатор $H_3O^+$ регенерируется при этом в самом акте реакции. С этим механизмом может конкурировать реакция через карбониевый ион (21 и 22)

$$(CH_3)_3\,COH + H_3O^+ = (CH_3)_3\,C^+ + 2H_2O \qquad (21)$$

$$(CH_3)_3\,C^+ + H_2O = (CH_3)_2\,C = CH_2 + H_3O^+ \qquad (22)$$

Но это осуществляется, по-видимому, лишь в тех случаях, когда карбониевый ион достаточно устойчив, т. е. довольно редко.

При ароматическом галогенировании под действием HBrO предполагается быстрое образование $H_2BrO^+$, который с ArH дает $ArHBr^+$ и $H_2O$. Наконец $ArHBr^+$ дает ArBr + $H^+$. Возможно, что HOBr и $H_3O^+$ являются составными частями активного комплекса (23)

```
      H------O+H2
     /        \
C6H5<--Br+O----H
          |
          H
         ——> C6H5Br + H2O + H3O+        (23)
```

Наличие 6-членного комплекса может способствовать легкому протеканию реакции. Так, чистый диизобутилен не присоединяет HCl. В присутствии следов влаги реакция идет легко, возможно по механизму (24).

```
  \/                H
  C------H——+——O/
  ‖            ¦
  C-----Cl——+——H
  /\                        (24)
```

При этом молекула $H_2O$ вызывает поляризацию молекул HCl. Поляризованный 6-членный цикл более эффективен, чем неполяризованный 4-членный.

Так же, вероятно, можно объяснить каталитическое действие следов $FeCl_3$ в этой реакции (25)

(25)

К типу реакций, катализируемых ионами с регенерацией последних, относится обмен ацетона с $H_2O^{18}$, идущий очень медленно даже при 100° и очень быстро уже в присутствии $10^{-4}\,N$ HCl или $10^{-5}\,N$ NaOH (26).

(26)

В первой стадии образуется, $(CH_3)_2C(OH)(O^*H)$

который затем, по аналогичному механизму легко регенерирует ацетон. В присутствии $HO^-$ реакция протекает аналогично (27).

(27)

Отличие в действии $OH^-$ и $H_3O^+$ проявляется в разном строении активного комплекса и, следовательно, в несколько отличных энергиях активации.

Идеи циклических активных комплексов давно назрели и их можно в явной, а иногда и в неявной форме найти у разных авторов. Идея о 6-членных комплексах была высказана Шиловым [10]; ряд реакций рассмотрен с этой точки зрения в книге Хайна. Укажем, например, на механизм реакции этерификации Гиншельвуда [11] с сотрудниками, на термическую конденсацию олефинов с $CH_2O$ [12], на реакцию Дильса-Альдера [13], на некоторые реакции эфиров [14], на внутреннюю изомеризацию, на реакции ортоэфиров с мочевиной, на ксантогенную реакцию Чугаева, на реакции барбитуровой кислоты [15], ртутный ацетолиз [16], на димеризацию метакриловых производных [17], на щелочной гидролиз [18] и др.

Прямое доказательство отсутствия карбониевых ионов и наличия 6-членного активного комплекса получено методом меченых атомов [19] для перегруппировки (28)

$$\begin{matrix} C_6H_5CH - CH = CH_2 \\ | \\ OCOC_6H_4NO_2 \end{matrix} \rightarrow C_6H_5 - CH = CH - CH_2OCOC_6H_4NO_2 \qquad (28)$$

Веским аргументом в пользу циклического активного комплекса является фотораспад неопентилметилкетона [20]. Анализ продуктов распада показывает, что неопентана образуется мало; главным образом получаются изобутилен и ацетон. Выход окиси углерода тоже незначителен. В пределах ошибок опыта выход изобутилена не меняется от 120 до 250°. Это указывает на то, что изобутилен образуется в первичном фотохимическом акте. Далее опыт показывает, что отношение концентрации изобутилена к ацетону близко к единице. Поэтому мы полагаем, что первичный акт заключается в реакции фотоактивированного шестичленного комплекса (29)

$$\begin{array}{l} CH_2 \text{—+—} H \cdots\cdots O \\ (CH_3)_2-C\text{—+—}CH_2 \cdots C-CH_3 \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_2C=CH_2 + CH_2=\overset{OH}{\overset{|}{C}}-CH_3$$

(29)

Затем энол переходит в кетон. Возможен прямой переход к конечному продукту и через четырехчленный цикл. Во всяком случае установлено, что кетоны с γ-водородными атомами могут эффективно участвовать в этой реакции.

## ВЫВОДЫ

1. Для объяснения механизмов большого числа молекулярных органических реакций предложены 6-членные циклические активные комплексы.

2. Энергии активации реакций, идущих через 6-членные комплексы, составляют меньшую долю от энергий рвущихся связей, чем в случае 4-членных циклических активных комплексов.

3. Ионы $H_3O^+ aq$ и $OH^- aq$, являющиеся катализаторами, участвуют в циклических комплексах, реагируя и регенерируясь в одном акте реакции. В связи с этим подвергнуты критике механизмы, постулирующие участие промежуточных неустойчивых ионов (карбониевых и карбанионов), которые в большинстве случаев не доказаны и энергетически не обоснованы.

4. Предложенные механизмы с циклическими комплексами согласуются с данными по изотопному обмену.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11.VI.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Hückel, Intern. Conference on Phys., London, 1934; Успехи химии 5, 489 (1936).
2. Я. К. Сыркин, Докл АН СССР 105, 1018 (1955).
3. H. Kwart, L. P. Kuhn, E. L. Bannister, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5998 (1954).
4. I. Weinberg, J. R. Zimmerman, J. Chem. Phys. 23, 748 (1955).
5. L. S. Foster, A. C. Cope, F. Daniels, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1893 (1947). G. R. Albridge, G. W. Murphy, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1158 (1951).
6. D. Rowley, H. Steiner, Disc. Faraday Soc. 10, 198 (1951); G. B. Kistiakowsky, W. W. Ronsom, J. Chem. Phys. 7, 725 (1939); A. Wasserman, J. Chem. Soc. 1942, 612.
7. J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys. 9, 645 (1941).
8. A. D. Cohen, C. Reid, J. Chem. Phys. 25, 790 (1956).
9. G. Holt, E. D. Hughes, J. Chem. Soc. 1953, 1666.
10. Е. А. Шилов, Докл. АН СССР 30, 219 (1941).
11. A. C. Rolfe, C. N. Hinshelwood, Trans. Faraday Soc. 30, 935 (1934); R. A. Fairclough, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc. 1939, 539.
12. R. T. Arnold, J. F. Dowdall, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2590 (1948); R. Arnold, R. W. Amidon, R. M. Dodson, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2871 (1950); A. T. Blomquist, I. A. Verdal, J. Amer. Chem. Soc. 77, 78 (1955).
13. M. G. Evans, E. Warhurst, Trans Faraday Soc. 34, 614 (1938); M. G. Evans, ibid, 35, 824 (1939); W. Rubin, A. Wasserman, J. Chem. Soc. 1950, 2205.
14. K. Mislow, J. Brenner, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2318 (1953); Л. М. Сморгонский, Ж. общ. химии 17, 416 (1947); R. L. Burvell, Chem. Rev. 54, 645 (1954).
15. M. Kamlet, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4896 (1955).
16. S. Winstein, T. Traylor, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3747 (1955).
17. C. J. Albisetti, D. C. England, M. J. Hodsed, R. M. Joyce, J. Amer. Chem. Soc. 78, 472 (1956).
18. А. С. Селиванова и Я. К. Сыркин, Докл. АН СССР 23, 49 (1939).
19. E. A. Braude, D. N. Turner, E. S. Waight, Nature 173, 863 (1954).
20. W. Davis, Jr, W. A. Noyes, Jr, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2153 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*В. Б. МИЛЛЕР, М. Б. НЕЙМАН и С. П. СОЛОДОВНИКОВ*

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ЙОДИСТОГО МЕТИЛА С ЙОДОМ

В работе [1] нами был исследован ряд реакций атомного изотопного обмена йода с различными йодистыми алкилами в растворе циклогексана. Было изучено влияние накопления атомов йода в молекуле йодистого алкила и влияние удлинения углеродной цепочки алкильного радикала на скорость изотопного обмена. В жидкой фазе реакция изотопного обмена между элементарным йодом и йодистыми алкилами RJ протекает под действием света по следующему механизму:

$$J_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2J. \qquad (1)$$

Образующиеся атомы йода являются начальными активными центрами цепной реакции, развивающейся по схеме [2—4]:

$$J + R\overset{*}{J} \xrightarrow{k_2} R + J\overset{*}{J}. \qquad (2)$$

$$J_2 + R \xrightarrow{k_3} RJ + J. \qquad (3)$$

Обрыв цепей происходит вследствие рекомбинации атомов йода по уравнению:

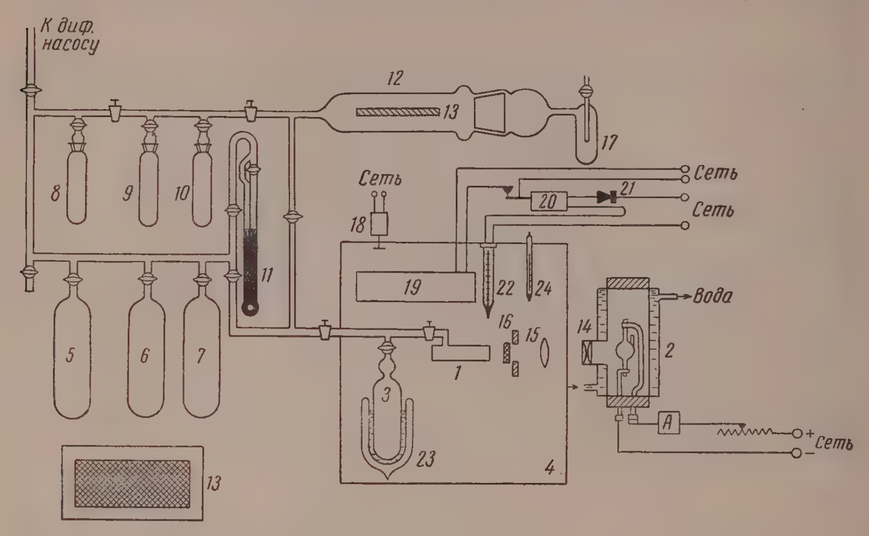
$$J + J \xrightarrow{k_4} J_2. \qquad (4)$$

При помощи метода Боденштейна можно получить выражение для скорости обмена.

В настоящей работе мы исследовали реакцию изотопного обмена между $CH_3\overset{*}{J}$ и $J_2$ в отсутствие растворителя при 30 и 45°. Радиоактивный йодистый метил получался путем обмена между $CH_3J$ и $NaJ^{131}$, которые помещались в запаянной ампуле в водяную баню и выдерживались в течение нескольких часов при температуре 100°. Затем йодистый метил отделялся от водного раствора NaJ, чистился сульфитом, сушился безводным сульфатом натрия и перегонялся под вакуумом. Опыты проводились на установке, изображенной на фиг. 1. Стеклянный реакционный сосуд *1* с плоскопараллельными стеклами, помещался в воздушный термостат *4* с печью *19*. Температура воздуха в термостате поддерживалась постоянной с точностью до ±1° при помощи терморегулятора, собранного из контактного термометра *22*, реле *20* и выпрямителя *21*. Перемешивание воздуха осуществлялось при помощи вентилятора *18*.

Кристаллы йода помещались в ловушку *3*, которая находилась в сосуде Дьюара с водой определенной температуры или снегом [23]. Меняя температуру в ловушке с кристаллическим йодом, мы могли получать различную упругость паров йода. Йодистый метил в ловушке *8* путем последовательного замораживания, откачивания и размораживания освобождался от кислорода. Затем йодистый метил переводился в баллон *7*. Так как упругость пара йодистого метила при темпертуре 20° составляет 331 *мм*, то давление йодистого метила можно было менять в широких пределах. Кислород и смесь кислорода с $CH_3\overset{*}{J}$ находились в баллонах *5* и *6*.

Все краны вакуумной установки, которые соприкасались с парами йода, смазывались чистой фосфорной кислотой и высокотемпературной вязкой смазкой. Делалось это следующим образом: верх пробки крана смазывался вязкой смазкой, нижняя же часть пробки, где находится отверстие крана, смазывалась чистой фосфорной кислотой. При соблюдении этих условий адсорбция йода на смазке была незаметна. Опыт проводился следующим образом: в реакционный сосуд *1* из ловушки *3* напускался $J_2$,




Фиг. 1. Схема установки для изучения реакции изотопного обмена $CH_3\overset{*}{J}$ и $J_2$:

*1* — реакционный сосуд; *2* — ртутная лампа с кожухом; *3* — ловушка с йодом; *4* — воздушный термостат; *5* — баллон с кислородом; *6* — баллоны со смесью йодистого метила и кислорода; *7* — баллон с йодистым метилом; *8* — ловушка с йодистым метилом; *9*, *10* — ловушки; *11* — ртутный манометр; *12* — трубка для разделения; *13* — пластинка с серебром; *14* — конденсор; *15* — линза; *16* — диафрагма и светофильтр; *17* — ловушка; *18* — вентилятор; *19* — печь; *20* — реле; *21* — выпрямитель; *22* — контактный термометр; *23* — сосуд Дьюара; *24* — контрольный термометр

затем из баллона *7* в реакционный сосуд впускался йодистый метил. Количество введенного в реакцию йодистого метила регистрировалось манометром *11*.

Облучение реакционной смеси в сосуде *1* проводилось ртутной лампой *2* СВДШ-250-3, схема включения которой показана на фиг. 1. Лампа была заключена в металлический полый кожух, который охлаждался водой, что обеспечивало стационарный режим работы лампы. Оптическая схема состояла из собирающего конденсора *14*, линзы *15*, дававшей параллельный пучок, и фильтров с диафрагмой *16*. Фильтры выделяли линию с длиной волны 5461 Å. После проведения опыта компоненты смеси разделялись путем адсорбции йода на серебре, которое наносилось на стекло *13*. Для этого пластинка с серебром помещалась в специальную трубку *12*, к которой на шлифе присоединялась ловушка *17*. Замораживая ловушку *17* жидким азотом, мы могли пропускать смесь из реакционного сосуда через трубку *12*, где йод адсорбировался на серебре. В тех случаях, когда после первого вымораживания весь йод не успевал садиться на пластинку, операция повторялась несколько раз до полного поглощения паров йода. Полнота осаждения $J_2$ на пластинке проверялась при помощи радиоактивного йода. Для этого в реакционный сосуд напускался $J^{131}$, который затем осаждался на пластинке. Многократно проведенные измерения активности захваченного йода показали, что йод полностью выделяется из газовой смеси. Специальными опытами было показано, что обмен между AgJ на пластинке и $CH_3\overset{*}{J}$ в газовой фазе в условиях наших экспериментов не про-

исходит. После разделения компонентов реакции снималась ловушка *17*, пластинка вынималась и ее активность определялась на счетчике.

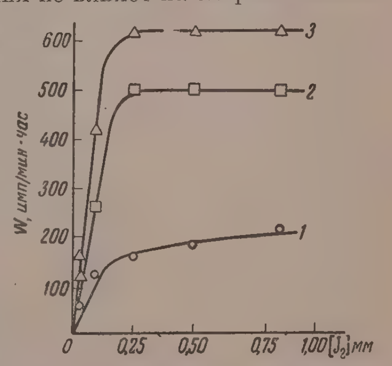
Обмен между $CH_3\overset{*}{J}$ и $J_2$ мы исследовали в темноте, при освещении и в присутствии кислорода. Реакция обмена в темноте и при освещении проводилась при давлении йода 0,20 *мм*, йодистого метила 42 *мм*. Опыты по влиянию кислорода проводились со смесью, содержащей йодистого метила 42 *мм*, кислорода 14 *мм*, йода 0,20 *мм*. Все опыты проводились при 30°. Объем реакционного сосуда составлял 82 *мм* (диаметр 3,4*см*, длина 9 *см*).

Таблица

**Скорость изотопного обмена $CH_3\overset{*}{J}$ и $J_2$**

| Без кислорода | | | | | | С кислородом | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| темновая реакция | | | реакция при освещении | | | темновая реакция | | |
| время реакции в час | *имп/мин* | средн. скор. в *имп/мин·час* | время реакции в час | *имп/мин* | средн. скор. в *имп/мин·час* | время реакции в час | *имп/мин* | средн. скор. в *имп/мин·час* |
| 1 | 50 | | 1 | 55 | | 4 | 325 | |
| 2 | 150 | | 2 | 155 | 59 | 8 | 585 | 77 |
| 4 | 240 | 62 | 6 | 280 | | | | |
| 4 | 260 | | | | | | | |
| 15 | 900 | | | | | | | |

Результаты наших опытов представлены в таблице. Как видно из таблицы, скорости обмена в темноте и при освещении в пределах погрешности совпадают. Это свидетельствует о том, что увеличение концентрации атомов йода в объеме вследствие облучения не влияет на скорость изотопного обмена. Поэтому можно заключить, что реакция обмена через атомы йода в объеме не идет. Отсутствие влияния кислорода на скорость изотопного обмена указывает на то, что в объеме не идет радикально цепная реакция, как это имеет место в случае протекания реакции обмена в растворах, где гибель алкильных радикалов на кислороде снижает скорость изотопного обмена.



Фиг. 2. Зависимость скорости обмена от концентрации $J_2$ и $CH_3\overset{*}{J}$:
*1* — давление $CH_3\overset{*}{J}$ 21 *мм*; *2* — давление $CH_3\overset{*}{J}$ 42 *мм*; *3* — давление $CH_3\overset{*}{J}$ 84 *мм*

Зависимость скорости реакции от давления компонентов показана на фиг. 2. Для того чтобы иметь возможность изменять давления йода в более широких пределах, температура в этих опытах была повышена до 45°. Как видно из фиг. 2, скорость реакции до 0,25 *мм* линейно зависит от давления йода, а при более высоких давлениях она практически остается постоянной. Это, по-видимому, связано с тем, что в условиях наших опытов реакция обмена идет на поверхности и при давлении йода выше 0,25 *мм* происходит насыщение поверхности, так что дальнейшее повышение давления не вызывает больших изменений в скорости реакции. Этот результат согласуется с опытами Кларка, Притчарда и Тротмэнн-Диккинсона [5], которые исследовали реакцию $CH_3J + J_2$ при 185—250°. Цитированные авторы нашли, что при понижении температуры реакция становится гетерогенной и не зависит от концентрации йода, причем имеет первый порядок

относительно $CH_3J$. В нашей работе также было получено подтверждение гетерогенного характера реакции. Обработка поверхности этиловым спиртом снизила скорость реакции в 2,7 раза.

Огг и Поляни [6] показали, что при высоких температурах реакция между вторичным йодистым бутилом и атомами йода протекает гомогенно и приводит к оптической инверсии молекулы йодистого бутила, причем энергия активации этого процесса составляет 32 *ккал/моль*. При температурах ниже 200° эта реакция является гетерогенной и протекает с значительно более низкой энергией активации 8 *ккал/моль*. Весьма вероятно, что в наших опытах, проведенных при еще более низкой температуре, гомогенная реакция обмена между атомами йода и йодистым метилом не происходит вследствие высокой энергии активации, которой сопровождается инверсия молекулы йодистого метила. Поэтому увеличение концентрации атомов йода в объеме в результате облучения не приводит к увеличению скорости обмена по сравнению со скоростью реакции в темноте. Таким образом, механизм реакции изотопного обмена йодистого метила в газовой фазе существенно отличается от механизма реакции, протекающей между элементарным йодом и йодистым метилом в растворе.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан метод отделения $J_2$ от $CH_3J$, основанный на поглощении паров йода серебром.

2. Изотопный обмен $CH_3\overset{*}{J} + J_2$ в области температур 30—45° идет на поверхности реакционного сосуда.

3. Примесь кислорода не влияет на скорость изотопного обмена.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
4.VI.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, и Ю. М. Шаповалов, Ж. физ. химии 30, 492 (1956).
2. D. J. Sibbett, R. M. Noyes, J. Amer. Chem. Soc. 75, 761 (1953).
3. D. J. Sibbett, R. M. Noyes, J. Amer. Chem. Soc. 75, 763, (1953).
4. R. M. Noyes, D. J. Sibbett, J. Amer. Chem. Soc. 75, 767 (1953).
5. D. Clark, H. O. Pritchard, A.F. Trotman-Dickinson, J. Chem. Soc. 1954, 2633.
6. R. A. Ogg, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 31, 482 (1935).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*М. В. СМИРНОВ и Л. Д. ЮШИНА*

# РАВНОВЕСНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

## СООБЩЕНИЕ 1. РАВНОВЕСНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ТОРИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Равновесные электродные потенциалы являются важнейшими характеристиками электрохимического поведения металлов. Измеренные относительно обратимого электрода сравнения, например — хлорного в расплавах хлоридов, они дают возможность непосредственно судить о термодинамике процессов, лежащих в основе работы соответствующих гальванических элементов. Зная, как меняется равновесный потенциал с концентрацией ионов металла в электролите, можно определить термодинамику взаимодействия компонентов последнего. Наконец, равновесные потенциалы являются отправными точками ($i = 0$) при изучении кинетики электродных процессов. К сожалению, в большинстве из имеющихся в литературе работ по напряжению разложения расплавленных солей не определяется ни температурная зависимость, ни зависимость равновесных потенциалов от концентрации. Применяемая многими авторами методика измерения по $i,V$-кривым вызывает серьезные сомнения в надежности получаемых величин. Очень часто данные отдельных авторов невозможно сопоставить из-за различия используемых ими электродов сравнения, выбор которых нередко мало обоснован.

В лаборатории электрохимии Уральского филиала АН СССР были предприняты работы по измерению равновесных потенциалов ряда металлов в хлоридных и смешанных фторидно-хлоридных расплавах в возможно более широких интервалах концентрации и температуры. В качестве электрода сравнения нами был выбран обратимый хлорный электрод, который неоднократно исследовался многими авторами [1, 2] и в том числе нами [3]. В настоящем сообщении приводятся основные результаты работы по измерению равновесных потенциалов тория в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия как без добавки, так и с добавками хлорида тория почти до чистого $ThCl_4$.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее нами было установлено, что металлический торий почти полностью восстанавливает в расплавленных солевых смесях ионы $Th^{4+}$ до $Th^{2+}$. Потенциал ториевого электрода устанавливается тогда, когда достигается равновесие между металлом и расплавом:

$$Th + Th^{4+}\,(\text{расплав}) \rightleftarrows 2Th^{2+}\,(\text{расплав}).$$

Поскольку двухвалентный торий — весьма энергичный восстановитель [4], измерения равновесных потенциалов нужно было проводить в условиях, полностью исключающих контакт электролита с кислородом и влагой воздуха, а также с алюмосиликатными материалами (кварцем, фарфором).

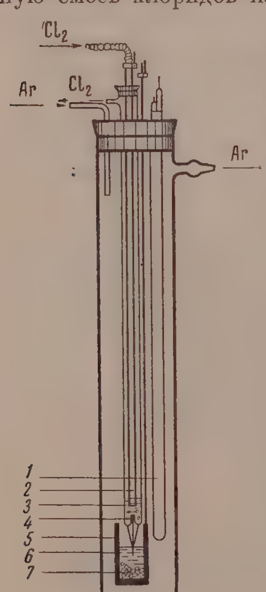
Ячейка, в которой проводили измерения, изображена схематически на фиг. 1. Она представляла собой молибденовый тигель, помещенный в герметически закрываемую кварцевую пробирку. Токопроводом к тиглю служил молибденовый стержень. Металлический торий в виде небольших кусочков помещали на дно тигля. Надежный непосредственный контакт между торием и молибденом был необязателен, так как при установлении равновесия окислительно-восстановительный потенциал системы

$$\left(E = E^0_{Th^{2+}/Th^{4+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Th^{4+}}}{a_{Th^{2+}}}\right),$$

который принимает индифферентный молибденовый электрод, становится равным потенциалу ториевого электрода относительно его ионов в расплаве

$$\left(E = E^0_{Th/Th^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Th^{2+}} \text{ или } E = E^0_{Th/Th^{4+}} + \frac{RT}{4F} \ln a_{Th^{4+}}\right).$$

Хлорный электрод сравнения представлял собой трубку из спектрально чистого углерода, через которую пропускали непрерывный ток хлора, получаемого электролизом расплавленного хлорида свинца. Он находился в кварцевой пробирке, расположенной выше уровня электролита в молибденовом тигле. Контакт хлорного электрода с расплавом в молибденовом тигле осуществлялся посредством фитилеобразной асбестовой диафрагмы, которая плотно закрывала небольшое отверстие в дне пробирки. Хлорный электрод был погружен в расплавленную эквимольную смесь хлоридов натрия и калия. В качестве электролита брали расплавленную также эквимольную смесь хлоридов натрия и калия с добавками определенных количеств тетрахлорида тория. Сплавление солей производили в атмосфере сухого хлористого водорода, который продували через расплав. Для удаления растворенных газов расплав солей затем выдерживали под уменьшенным давлением. В отдельных опытах исходный электролит представлял собой смесь хлоридов натрия и калия.




Фиг. 1. Ячейка:

1 — термопара; 2 — хлорный электрод; 3 — кварцевая пробирка; 4 — асбестовая диафрагма; 5 — молибденовый тигель; 6 — электролит; 7 — металлический торий

Ячейку помещали в массивный металлический блок, обогреваемый в электрической печи сопротивления с автоматическим регулированием температуры, которая поддерживалась при заданном значении постоянной в пределах ± 1,5°. Температуру внутри ячейки измеряли термопарой, прижатой к стенке молибденового тигля. Э. д. с. ячейки начинали измерять после выдержки в течение 20—30 час. солевого расплава в контакте с металлическим торием под атмосферой чистого аргона. За это время устанавливалось равновесие реакции восстановления: $Th + ThCl_4$ (расплав) $\rightleftarrows 2ThCl_2$ (расплав). Измерения производили высокоомным потенциометром. За достоверную величину э. д. с. брали такую, которая в течение 1—2 час. оставалась неизменной в пределах ± 1 mV.

**Равновесный потенциал тория в расплавах, содержащих от 0,14 до 78%***

* Проценты здесь и далее весовые.

$ThCl_4$. Э. д. с. ячейки: $Th|ThCl_2$, NaCl, KCl (расплав)$\left|\left|\begin{matrix}NaCl\\KCl\end{matrix}\right.\right.$ (расплав) $|$ $Cl_2$, С была измерена в интервале температур 680—825°. Исходные расплавы солей содержали 0,14; 4,11; 24,7; 78,0% $ThCl_4$. После выдержки в контакте с металлическим торием тетрахлорид восстановился до дихлорида и его концентрация становилась равной, соответственно, 0,23; 6,5; 34,7; 85,1 $ThCl_2$. Результаты измерений представлены графически на фиг. 2. Как видно, экспериментальные точки довольно хорошо укладываются на прямых, описываемых эмпирическими уравнениями:

в расплаве с 0,23% $ThCl_2$ (кривая *1*) : $E = 3{,}088—6{,}15 \cdot 10^{-4}\ T$
в расплаве с 6,5% $ThCl_2$ (кривая *2*) : $E = 3{,}154—8{,}25 \cdot 10^{-4}\ T$
в расплаве с 34,7% $ThCl_2$ (кривая *3*) : $E = 3{,}124—8{,}64 \cdot 10^{-4}\ T$
в расплаве с 85,1% $ThCl_2$ (кривая *4*) : $E = 3{,}164—9{,}67 \cdot 10^{-4}\ T$

Чтобы видеть, как э. д. с. меняется с концентрацией $ThCl_2$ в расплаве, на фиг. 3 приведены изотермы, рассчитанные по этим уравнениям для 900, 1000 и 1100° K. Величины э. д. с. отложены относительно логарифма мольно-долевой концентрации $Th^{2+}$ в электролите. Пересчитанные экспериментальные точки укладываются в пределах ошибок измерений на прямых, наклон которых (равный 0,082 при 900°; 0,093 при 1000° и 0,107 при 1100°K) близок к значению $\frac{2{,}3\ RT}{2F}$ при соответствующих температурах. Следовательно, равновесный потенциал ториевого электрода относительно хлорного электрода сравнения в хлоридных расплавах, содержащих от 0 до 78% $ThCl_2$, меняется с мольно-долевой концентрацией $Th^{2+}$ в соответствии с термодинамическим уравнением:

$$E_{Th/Th^{2+}} = E^0_{Th/Th^{2+}} + \frac{RT}{2F}\ln[Th^{2+}].$$

Это показывает, что расплавы ведут себя как идеальные растворы. Входящую в это уравнение величину $E^0_{Th/Th^{2+}}$ можно найти из опытных данных. Она получается равной

$$E^0_{Th/Th^{2+}} = (-3{,}199 + 10{,}6 \cdot 10^{-4} T).$$



Фиг. 2. Температурная зависимость э. д. с. ячейки с исходным электролитом:

*1* — NaCl + KCl + 0,14% $ThCl_4$+Th; *2* — NaCl + +KCl + 4,11% $ThCl_4$ + Th; *3* — NaCl + KCl + +24,7% $ThCl_4$+ Th; *4* — NaCl + KCl + 78,0% $ThCl_4$ + Th

В измеряемую величину э. д. с. ячейки наряду с электрохимической разностью потенциалов входит обратная ей по знаку термоэлектродвижущая сила между молибденом и углем. Наши измерения показали, что она равна:

$$\mathcal{E} = -0{,}0076 + 0{,}17 \cdot 10^{-4}\ T.$$

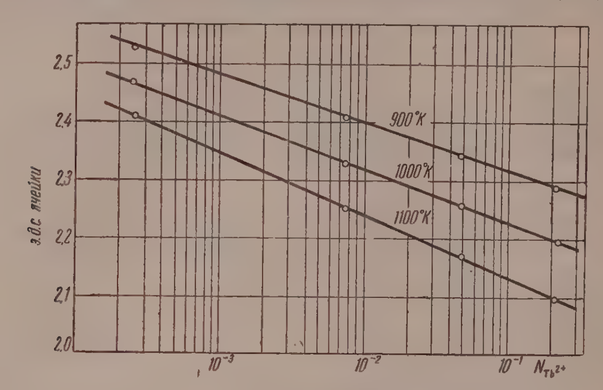
Исключив термоэлектродвижущую силу, получаем искомую величину

$$E^0_{Th/Th^{2+}} = (-3{,}191 + 10{,}43 \cdot 10^{-4} T),$$

относительно хлорного электрода сравнения.

Ранее нами был определен коэффициент активности ионов четырехвалентного тория в расплавленных смесях $ThCl_4$ с хлоридами щелочных металлов. Установлено, что такие расплавы ведут себя как идеальные

растворы, когда они содержат менее 25% $ThCl_4$. При более высоких концентрациях коэффициент активности тетрахлорида тория в расплавах становится меньше единицы. Расплавы же с дихлоридом тория ведут себя как идеальные растворы при всех концентрациях. Это объясняется тем, что ионный потенциал $Th^{2+}$, близкий по величине к ионному потенциалу $Ra^{2+}$ (1,3), мало отличается от ионных потенциалов $Na^{+}$ (1,0) и $K^{+}$ (0,8).




**Фиг. 3.** Изотермы э. д. с. ячейки, электролит которой содержит от 0,23 до 85% $ThCl_2$

Поэтому ионы $Th^{2+}$, в отличие от ионов $Th^{4+}$ (ионный потенциал которых равен 3,5), не образуют в расплавленных смесях с хлоридами щелочных металлов прочных комплексных группировок с анионами хлора.

**Окислительно-восстановительный потенциал тория в хлоридных расплавах.** В одной из предыдущих работ мы определяли равновесный потенциал тория относительно ионов $Th^{4+}$[12]. Прямые изменения здесь можно было производить лишь в чистом расплавленном тетрахлориде тория, подавив восстановление ионов $Th^{4+}$ анодной поляризацией ториевого электрода. Как показали наши исследования [10], торий при этом растворяется без видимой поляризации и потенциал анода близок к равновесному. Зная, как меняется коэффициент активности $ThCl_4$ в расплавленных смесях с хлоридами щелочных металлов разного состава, мы вычислили величину $E^0_{Th/Th^{4+}}$ в термодинамическом уравнении электродного потенциала:

$$E_{Th/Th^{4+}} = E^0_{Th/Th^{4+}} + \frac{RT}{4F} \ln f_{Th^{4+}} [Th^{4+}].$$

Она получилась равной:

$$E^0_{Th/Th^{4+}} = (-2{,}568 + 4{,}74 \cdot 10^{-4} T).$$

Зная величины $E^0_{Th/Th^{2+}}$ и $E^0_{Th/Th^{4+}}$, можно найти величину $E^0_{Th^{2+}/Th^{4+}}$ в термодинамическом уравнении окислительно-восстановительного потенциала:

$$E_{Th^{2+}/Th^{4+}} = E^0_{Th^{2+}/Th^{4+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_{Th^{4+}} [Th^{4+}]}{[Th^{2+}]},$$

где $[Th^{4+}]$ и $[Th^{2+}]$ — мольно-долевые концентрации соответствующих ионов тория и $f_{Th^{4+}}$ — коэффициент активности ионов $Th^{4+}$ в электролите (равный единице, в расплавах, содержащих менее 25% $ThCl_4$). Легко показать, что $E^0_{Th^{2+}/Th^{4+}} = 2E^0_{Th/Th^{4+}} - E^0_{Th/Th^{2+}}$. Следовательно, $E^0_{Th^{2+}/Th^{4+}} = (-1{,}945 - 0{,}95 \cdot 10^{-4} T)$, относительно хлорного электрода сравнения.

Зная величины $E^0_{Th/Th^{4+}}$ и $E^0_{Th/Th^{2+}}$, можно также найти выражение для константы равновесия реакции:

$$Th^{4+}\,(\text{расплав}) + Th \rightleftarrows 2Th^{2+}\ (\text{расплав}),$$

$$\ln K = \ln \frac{[Th^{2+}]^2}{f_{Th^{4+}}\,[Th^{4+}]} = \frac{4F}{RT}\left(E^0_{Th/Th^{4+}} - E^0_{Th/Th^{2+}}\right),$$

$$\lg K = \frac{12560{,}48}{T} - 11{,}47177.$$

В интервале температур 680—825°, в котором мы проводили измерения потенциалов, константа равновесия меняется от 51,1 до 0,91.

**Термодинамика реакции образования $ThCl_2$ из элементов и реакции восстановления тетрахлорида тория металлом до дихлорида.** Из найденной нами температурной зависимости $E^0{}_{Th/Th^{2+}}$ путем экстраполяции, предполагая идеальное поведение расплавов вплоть до чистого дихлорида, можно вычислить напряжение разложения расплавленного дихлорида тория; $\mathscr{E}_{\text{разл}} = (3{,}191 - 10{,}20 \cdot 10^{-4}T)$, V, а затем рассчитать изобарный потенциал, энтропию и энтальпию реакции:

$$Th\,(\text{т}) + Cl_2\,(\text{г}) = ThCl_2\,(\text{ж}).$$

$$\Delta Z = -46124\,\mathscr{E}\ \textit{кал/моль},$$

$$\Delta Z = -147180 + 47{,}05 \cdot T\ \textit{кал / моль}\ ThCl_2.$$

Следовательно, теплота образования жидкого дихлорида тория из элементов, $\Delta H_{ThCl_2(\text{ж})} = -147{,}2$ *ккал / моль*. Если принять, что $S^0_{Th\,(\text{т})} = 13{,}6$ *кал / град · моль* и $S^0_{Cl_2\,(\text{г})} = 53{,}3$ *кал / град · моль* [5], то $S^0_{ThCl_2\,(\text{ж})} = 19{,}8$ *кал / град · моль*.

Ранее нами [10] была определена термодинамика реакции образования расплавленного тетрахлорида тория из элементов: $\Delta Z_{ThCl_4} = -255700 + 51{,}75\,T$ *кал / мол*, что позволяет вычислить термодинамические величины для реакции восстановления тетрахлорида тория металлом до дихлорида:

$$ThCl_4\,(\text{ж}) + Th\,(T) = 2ThCl_2\,(\text{ж}),$$

$$\Delta Z = -19330 + 21{,}17\,T\ \textit{кал / моль}\ ThCl_2.$$

Следовательно, реакция диспропорционирования жидкого дихлорида тория на металл и тетрахлорид начинает идти при температурах выше 650°. Это согласуется с данными Хайека, Реннера и Франка [4], наблюдавшими диспропорционирование дихлорида тория до металла и тетрахлорида, при нагревании выше 670°.

**Потенциал тория в расплавах хлоридов щелочных металлов.** Особый интерес представляет изучение поведения тория в чистых расплавах хлоридов щелочных металлов без добавок его солей. Как показывают опыты, в таких расплавах ториевый электрод довольно быстро принимает вполне определенный потенциал, величина которого зависит от температуры. Металл претерпевает заметные изменения при длительном пребывании в расплаве: его поверхностный слой становится рыхлым. Снятые с поверхности такого металла продукты разлагают воду с выделением водорода. Солевой расплав после длительной выдержки в контакте с торием под атмосферой чистого аргона дает вспышку при соприкосновении с воздухом.

Если расплав не содержит ионов $Th^{n+}$, то при погружении в него ториевого электрода происходит ионизация металла:

$$Th - 2e \rightleftarrows Th^{2+}\ (\text{расплав}).$$

В отсутствие окислителей в расплаве (например, хлора) этот процесс

должен компенсироваться перезарядом ионов щелочного металла до субионов:

$$2Me^+ \text{ (расплав)} + e \rightleftarrows Me_2^+ \text{ (расплав)},$$

и разрядом их с образованием сплава в поверхностном слое тория:

$$Me^+ \text{ (расплав)} + e \rightleftarrows Me\,(Th).$$

Естественно, что эти рассуждения относятся лишь к тому случаю, когда в расплаве имеются катионы только щелочных металлов.

Так как при высоких температурах не наблюдается заметных затруднений в перезаряде и разряде ионов солевых расплавов [6—9], соотношение концентраций ионов $Th^{2+}$, $Me_2^+$ и $Me^+$ в приэлектродном слое электролита и концентрации щелочного металла в поверхностном слое ториевого электрода должно удовлетворять условию равенства потенциалов соответствующих электродных процессов:

$$E_{Th/Th^{2+}} = E^0_{Th/Th^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln [Th^{2+}]_S,$$

$$E_{Me\,(Th)/Me^+} = E^0_{Me/Me^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Me^+]_S}{[Me]_S}$$

и

$$E_{Me_2^+/Me^+} = E^0_{Me_2^+/Me^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Me^+]_S}{[Me_2^+]_S}.$$

Из этого условия следует, что:

$$[Th^{2+}]_S \cdot [Me]_S^2 = C_1 \text{ и } [Th^{2+}]_S \cdot [Me_2^+]_S = C_2,$$

где

$$C_1 = \exp\left\{\frac{2F}{RT}(E^0_{Me/Me^+} - E^0_{Th/Th^{2+}}) + 2\ln [Me^+]_S\right\} = \exp\left\{\frac{2F}{RT} E^0_{Me/Me^+} + K\right\} \text{ и}$$

$$C_2 = \exp\left\{\frac{2F}{RT}(E^0_{Me_2^+/Me^+} - E^0_{Th/Th^{2+}}) + 2\ln [Me^+]_S\right\} = \exp\left\{\frac{2F}{RT} E^0_{Me_2^+/Me^+} + K\right\},$$

т. к. концентрация ионов $Me^+$ в приэлектродном слое электролита остается практически неизменной.

Потенциал ториевого электрода устанавливается тогда, когда диффузионный ток ионов $Th^{2+}$ от поверхности металла в объем расплава: $i_{Th^{2+}} = \frac{2F}{\delta_1} D_{Th^{2+}} [Th^{2+}]_S$ компенсируется диффузионными токами разряда ионов $Me^+$ в сплав, который диффундирует в глубинные слои электрода, $i_{Me} = \frac{F}{\delta_2} D_{Me} [Me]_S$, и перезаряда их до $Me_2^+$, диффундирующих из приэлектродного слоя в глубь расплава, $i_{Me_2^+} = \frac{F}{\delta_3} D_{Me_2^+} [Me_2^+]_S$, т. е. когда

$$i_{Th^{2+}} = i_{Me} + i_{Me_2^+}, \text{ или}$$

$$\frac{2F}{\delta_1} D_{Th^{2+}} [Th^{2+}]_S = \frac{F}{\delta^2} D_{Me} [Me]_S + \frac{F}{\delta_3} D_{Me_2^+} [Me_2^+]_S.$$

Подставляя сюда выражения мольно-долевых концентраций щелочного металла в поверхностном слое электрода, $[Me]_S$, и ионов $Me_2^+$ в приэлектродном слое расплава, $[Me_2^+]_S$, через мольно-долевую концентрацию ионов $Th^{2+}$ в приэлектродном слое электролита, $[Th^{2+}]_S$, найденные из условия равенства электродных потенциалов, получаем:

$$[Th^{2+}]_S = \left(\frac{K_1 D_{Me} + K_2 D_{Me_2^+}}{D_{Th^{2+}}}\right)^{2/3}.$$

Отсюда стационарный потенциал тория в расплавах хлоридов щелочных металлов:

$$E = E^0_{\mathrm{Th/Th^{2+}}} + \frac{RT}{3F} \ln\left(\frac{K_1 D_{\mathrm{Me}} + K_2 D_{\mathrm{Me}_2^+}}{D_{\mathrm{Th^{2+}}}}\right).$$

Как видно, он зависит от соотношения коэффициентов диффузии ионов тория и щелочного металла низших валентностей ($D_{\mathrm{Th^{2+}}}$ и $D_{\mathrm{Me^+}}$) в солевом расплаве и щелочного металла в металлической фазе ($D_{\mathrm{Me}}$), входящих в подлогарифмическое выражение. Здесь

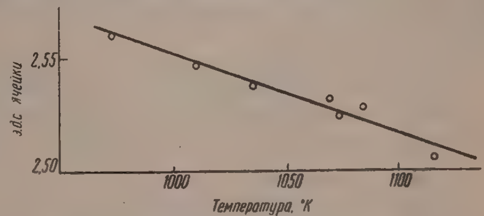
$$K_1 = \frac{\delta_1}{2\delta_2} C_1^{1/2} \text{ и } K_1 = \frac{\delta_1}{2\delta_3} C_2^{1/2},$$

где $\delta_1$, $\delta_2$ и $\delta_3$ — толщины диффузионных слоев, соответственно, ионов $\mathrm{Th}_2^+$, щелочного металла и ионов $\mathrm{Me}_2^+$.

На фиг. 4 приведены результаты измерений потенциала ториевого электрода в чистой расплавленной смеси хлоридов натрия и калия эквимольного состава, проведенных нами при 700—842°. Экспериментальные точки довольно хорошо укладываются по прямой, описываемой эмпирическим уравнением:

$$\mathcal{E} = 2{,}900 - 3{,}48 \cdot 10^{-4} T, V.$$

Если считать, что небольшие концентрации щелочных металлов (натрия и калия) в тории не сказываются существенным образом на его химическом потенциале и сплав металлов ведет себя как идеальный раствор, то при 727° (1000° K) стационарная мольно-долевая концентрация ионов тория в приэлектродном слое расплава должна быть равной $[\mathrm{Th^{2+}}]_S \approx 10^{-5} \cdot (\sim 10^{-2}\%\ \mathrm{ThCl_2})$, а стационарные концентрации натрия и калия в поверхностном слое ториевого электрода: $[\mathrm{Na}]_S \approx 10^{-3} (\sim 10^{-3}\%\ \mathrm{Na})$ и $[K]_S \approx 10^{-5} (\sim 1{,}7 \cdot 10^{-4}$ вес. % K). Зная, как меняется с температурой $E^0_{\mathrm{Th/Th^{2+}}}$, находим выражение для температурой зависимости:




Фиг. 4. Температурная зависимость э.д.с. ячейки:

Th/NaCl + KCl (расплав) $\mathrm{Cl_2}$,C

$$\lg\left(\frac{K_1 D_{\mathrm{Na}} + K_2 D_K + K_3 D_{\mathrm{Na}_2^+} + K_4 D_{K_2^+}}{D_{\mathrm{Th^{2+}}}}\right) = 10{,}7715 - \frac{4538}{T}.$$

Отсюда следует, что из рассматриваемых нами электродных процессов наиболее замедленным является диффузия ионов $\mathrm{Th^{2+}}$ от поверхности металла в объем электролита. Именно она определяет скорость коррозии (растворения) металлического тория в расплавленных хлоридах щелочных металлов. Когда расплав соприкасается с воздухом, ионы низших валентностей ($\mathrm{Th^{2+}}$ и $\mathrm{Na_2^+}$) окисляются, давая в конце концов $\mathrm{ThCl_4}$ и $\mathrm{ThO_2}$, которые накапливаются в электролите.

Термодинамический расчет показывает, что таким путем металлический торий может полностью раствориться даже с вытеснением из

расплава эквивалентного количества щелочного металла. Так, для суммарной реакции коррозии:
2Th (т) + 4NaCl (расплав) + $O_2$ (г) = $ThCl_4$ (расплав) + $ThO_2$ (т) + 4Na (ж),

$$\Delta Z = -166200 + 11{,}75\,T \text{ кал.}$$

Однако такой процесс коррозии маловероятен, так как он должен протекать очень медленно. Действительно, с повышением количества вытесненного щелочного металла в тории будет падать концентрация ионов в прилегающем к нему слое расплава, а следовательно и скорость их диффузии в объем расплава. Вполне вероятно, что по мере накопления ионов тория все бóльшую роль в процессе коррозии начинают играть реакции: $ThCl_4$ (расплав) + Th = $2ThCl_2$ (расплав), протекающая на поверхности металла, и $2ThCl_2$ (расплав) + $O_2$ = $ThCl_4$ (расплав) + $ThO_2$ (т), идущая в поверхностном слое расплава.

## ВЫВОДЫ

1. Измерен равновесный потенциал тория в хлоридных расплавах, содержащих в исходном состоянии от 0,14 до 78% $ThCl_4$, в интервале температур 680—825°. Расплавленные смеси хлоридов натрия и калия с дихлоридом тория ведут себя как идеальные растворы при всех концентрациях $ThCl_2$. Найдена температурная и концентрационная зависимость равновесного потенциала тория.

2. Из экспериментальных данных вычислены окислительно-восстановительный потенциал тория в хлоридных расплавах и константа равновесия реакции: $Th^{4+}$ (расплав) + Th $\rightleftarrows$ $2Th^{2+}$ (расплав).

3. Из температурной зависимости э. д. с. гальванических элементов с расплавом, содержащим дихлорид тория рассчитаны величины напряжения разложения расплавленного $ThCl_2$, изменения изобарного потенциала для реакций:

$$\text{Th (т)} + Cl_2\text{ (г)} = ThCl_2\text{ (ж)} \quad \text{и} \quad ThCl_4\text{ (ж)} + \text{Th (т)} = 2ThCl_2\text{ (ж)}.$$

4. Измерен стационарный потенциал тория в расплавленной эквимольной смеси KCl + NaCl при 700—842°.

Уральский филиал
Академии наук СССР

Поступило
18.III.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Артамонов, Сб. работ по электрохимии расплавленных солей, ГИПХ, вып. 33, 31, 1940 г.
2. М. Ф. Лантратов и А. Ф. Алабышев, Ж. прикл. химии 26, 263, 321 (1953); 27, 722 (1954).
3. М. В. Смирнов, С. Ф. Пальгуев и Л. Е. Ивановский, Ж. физ. химии, 29, 774 (1955).
4. E. H. E. Hayek, T. Rehner и A. Frank, Monatsh. 82, 575 (1951).
5. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалов в водных растворах, ИЛ, М., 1954.
6. С. Копачев и С. Ремпель, Ж. физ. химии 11, 144 (1938).
7. М. В. Смирнов и Л. Д. Юшина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1285.
8. R. Piontelli, G. Sternheim, J. Chem. Phys. 23, 1971 (1955).
9. R. Piontelli, G. Sternheim, M. Francini, J. Chem. Phys. 24, 1113 (1956).
10. М. В. Смирнов и Л. Е. Ивановский, Ж. физ. химии 31, 467 (1957).
11. М. В. Смирнов и Л. Е. Ивановский, Ж. физ. химии. 31, 140 (1957).
12. М. В. Смирнов и Л. Е. Ивановский, Ж. физ. химии 31, 641 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*А. Н. НЕСМЕЯНОВ, А. Е. БОРИСОВ и Н. В. НОВИКОВА*

# РЕАКЦИИ ОБМЕНА ИЗОПРОПЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ, ТАЛЛИЯ И ОЛОВА

Продолжая исследовать металлоорганические соединения с металлом при олефиновом углеродном атоме, мы предприняли изучение реакций двойного обмена с солями тяжелых металлов изопропенильных соединений ртути и таллия, описанных нами в одном из предыдущих сообщений (1).

Мы воспользовались предложенным нами методом синтеза металлоорганических соединений олова путем сплавления смешанных таллийорганических соединений с галоидными солями двувалентного олова [2]. Таким путем из бромистого диизопропенилталлия и бромистого олова получено двубромистое диизопропенилолово с выходом в 70% от теорет.

$$\left(CH_2=C\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\end{matrix}\right)_2 TlBr + SnBr_2 \rightarrow \left(CH_2=C\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\end{matrix}\right)_2 SnBr_2 + TlBr.$$

Взаимодействие тех же реагентов в среде ацетона течет сложно, и металлоорганического соединения олова образуется мало; оно и в этом случае является двубромистым диизопропенилоловом, тогда как однобромистого таллия из реакции выделено более 70% от теорет. По-видимому, реакция в этом случае течет аналогично одному из вариантов, описанному одним из нас и Кочешковым, реакции диарилртути с солями двувалентного олова [3], приводящей к образованию углеводорода

$$R_2Hg + SnX_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow 2RH + Hg + (C_2H_5O)_2SnX_2.$$

Бромистое диизопропенилолово реагирует с бромной ртутью в среде водного спирта с образованием бромистой изопропенилртути, а в водно-щелочном растворе реакция приводит к диизопропенилртути

$$\left(CH_2=C\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\end{matrix}\right)_2 SnBr_2 + 2HgBr_2 \rightarrow 2CH_2=C\begin{matrix}CH_3\\ HgBr\end{matrix}$$

Реакция диизопропенилртути с трехбромистым таллием в эфире при комнатной температуре приводит к образованию бромистого диизопропенилталлия, разлагающегося при 190—194°.

Взаимодействие диизопропенилртути с двубромистым оловом в петролейном эфире как при комнатной температуре, так и при нагревании до 65° течет сложно. Выделены: бромистая изопропенилртуть, двубромистое диизопропенилолово, жидкое тетраизопропенилолово с т. кип. 65—66° (8 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5110; $d_4^{20}$ 1,3153; найдено $MR$ 64,43 и металлическая ртуть. Такие же продукты реакции образуются из тонко размельченных и хорошо смешанных в сухом виде диизопропенилртути и бромистого олова без растворителя. Эта реакция течет и в растворе сухого ацетона. Проще в аналогичных условиях протекает взаимодействие дипропенилртути с бромистым оловом в петролейном эфире, при этом образуется только двубромистое дипропенилолово и металлическая ртуть [2].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реакция бромистого диизопропенилталлия с бромистым оловом

А. 5,0 *г* (0,0136 *мол*) бромистого диизопропенилталлия и 10 *г* (0,035 *мол*) бромистого олова тщательно растерты в тонкий порошок и внесены в колбу Вюрца с низко поставленным отводом. При быстром нагревании смеси до 200° в приемник переходит жидкое неприятно пахнущее вещество. Получено 3,5 *г* вещества (75% от теорет.), которое и подвергнуто перегонке в ваккуме. В приемник собрана фракция с т. кип. 100—101° (10 *мм*) в количестве 2,2 *г* — это бромистое диизопропенилолово, $n_D^{20}$ 1,5665; $d_4^{20}$ 1,9363; найдено *MR* 60,77; вычислено *MR* 60,88.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C 19,84; 19,78; | H 2,70; 2,84; | Sn 32,68; 32,89 |
| $C_6H_{10}SnBr_2$. | Вычислено %: | C 19,98; | H 2,79; | Sn 32,91 |

Б. 3 *г* (0,008 *мол*) бромистого диизопропенилталлия, 6 *г* (0,02 *мол*) бромистого олова в 50 *мл* ацетона перемешивались 5 час. при комнатной температуре и 3 часа при 50°. Осадок (1) отфильтрован и многократно промыт петролейным эфиром. После испарения части растворителя выделились кристаллы бромистого диизопропенилталлия в виде тонких игл, которые отфильтрованы, промыты. Высушенные, они разлагались при 190°, не плавясь, и весили 0,38 *г*. После удаления растворителя остается желтая жидкость (вес 5 *г*), которая трижды экстрагирована петролейным эфиром. После испарения эфира жидкий остаток обработан 10 *мл* 20%-ного раствора KOH. Выделено 0,1 *г* осадка. После обработки осадка от нескольких опытов 15%-ным раствором бромистоводородной кислоты, экстракции эфиром и отгонки растворителя было выделено двубромистое диизопропенилолово с т. кип. 102,5° (9 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5664. Осадок (1) промыт горячим метанолом; при этом выделено 1,6 *г* однобромистого таллия (73% от теорет).

### Взаимодействие бромистого дипропенилталлия с бромистым оловом

3 *г* (0,008 *мол*) бромистого дипропенилталлия и 6 *г* (0,022 *мол*) бромистого олова энергично перемешивались в 40 *мл* бензола в течение 6 час. при 50°. Светлый раствор сдекантирован, осадок промыт бензолом. После просушки и отгонки растворителя остался жидкий остаток, который перегнан в вакууме; при этом в приемник собраны фракции: I — т. кип. до 120° (10 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5840; 0,5 *г*; II — т. кип. 121—122° (10 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5663; 1,1 *г*.

Описанное двубромистое дипропенилолово имеет $n_D^{20}$ 1,5818 [2].

### Взаимодействие двубромистого диизопропенилолова с бромной ртутью

А. К 1,0 *г* (0,0027 *мол*) двубромистого диизопропенилолова в 5 *мл* этилового спирта добавлен раствор 2 *г* (0,0055 *мол*) бромной ртути в 5 *мл* этанола и 10 *мл* воды. После непродолжительного нагревания на водяной бане и прибавления 15 *мл* воды из раствора начали выделяться блестящие кристаллы в виде пластинок. Спустя 12 час. кристаллы отфильтрованы и высушены. После перекристаллизации их из ацетона получено 0,79 *г* (43% от теорет.) вещества с т. пл. 167°. Смешанная проба с бромистой изопропенилртутью депрессии температура плавления не дала.

Б. В раствор 1 *г* (0,0027 *мол*) двубромистого диизопропенилолова в 10 *мл* метанола введено 15 *мл* 20%-ного раствора NaOH. Выпавший белый осадок при добавлении раствора щелочи растворился. В этот рас-

твор внесено 1 *г* бромной ртути в 10 *мл* метанола. После 2-часового стояния реакционная масса трижды экстрагирована небольшими порциями эфира. После высушивания и испарения растворителя получено 0,62 *г* (79% от теорет.) жидкой диизопропенилртути, к которой добавлено 0,78 *г* бромной ртути в 10 *мл* ацетона. Получено 1,2 *г* (85% от теорет.) бромистой изопропенилртути с т. пл. 166—167°. Смешанная проба депрессии температуры плавления не дала.

### Взаимодействие диизопропенилртути с трехбромистым таллием

К 1 *г* (0,0035 *мол*) диизопропенилртути в 10 *мл* эфира добавлено 0,8 *г* (0,0018 *мол*) трехбромистого таллия в 5 *мл* того же растворителя. Вся масса сразу загустела. Через час в реакционную массу введено 20 *мл* бензола, раствор нагрет на водяной бане, осадок отфильтрован (фильтрат 1), промыт теплым бензолом и перекристаллизован из ацетона. Получено 0,58 *г* (89% от теорет.) бромистого диизопропенилталлия, разлагающегося при 190—194°

Найдено %: C 19,76; 19,60; H 2,69; 2,65; Br 21,94; 22,08
$C_6H_{10}TlBr$. Вычислено %: C 19,66; H 2,75; Br 21,81

Из фильтрата (1) после испарения бензола выделено 0,8 *г* (70% от теорет.) блестящих пластинок бромистой изопропенилртути с т. пл. 167°. Смешанная проба депресии температуры плавления не дала.

### Реакция диизопропенилртути с бромистым оловом

А. 5,9 *г* (0,02 *мол*) диизопропенилртути и 12 *г* (0,04 *мол*) бромистого олова в 30 *мл* петролейного эфира (т. кип. 60—70°) энергично перемешивались в течение 5 час. при комнатной тепературе. Спустя час раствор сдекантирован, осадок трижды промыт петролейным эфиром и ацетоном. После испарения ацетонового раствора получены кристаллы бромистой изопропенилртути с т. пл. 165—167°, вес 1,72 *г*. После испарения петролейного эфира осталось жидкое вещество, которое обработано 30 *мл* 20%-ного раствора KOH. Образовавшийся осадок отфильтрован, обработан 15%-ным раствором бромистоводородной кислоты. Из продуктов реакции выделено двубромистое диизопропенилолово с т. кип. 102,5° (9 *мм*) и $n_D^{20}$ 1,5667. Щелочной раствор экстрагирован этиловым эфиром, вытяжка высушена, растворитель отогнан на водяной бане, а остаток перегнан в вакууме. В приемник собрана жидкость с т. кип. 66—67° (8 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5110; $d_4^{20}$ 1,3153; найдено *MR* 64,43; вес 0,6 *г*.

Найдено %: Sn 42,11; 42,40
$C_{12}H_{20}Sn$. Вычислено %: Sn 41,95

Металлической ртути выделено 1,86 *г* (44% от теорет.).

Б. 4 *г* (0,014 *мол*) диизопропенилртути и 8 *г* (0,028 *мол*) бромистого олова в 20 *мл* петролейного эфира перемешивались в течение 5 час. при 65°. Выделение продуктов реакции велось аналогично опыту А. При этом получено 1,03 *г* бромистой изопропенилртути с т. пл. 165—167°, двубромистого диизопропенилолова 1,1 *г* (21% от теорет.), жидкого тетраизопропенилолова 0,4 *г* ($n_D^{20}$ 1,5114) и металлической ртути 2,05 *г* (71% от теорет.).

В. К 1 *г* (0,0035 *мол*) диизопропенилртути в 5 *мл* ацетона добавлено 2 *г* (0,007 *мол*) бромистого олова в 10 *мл* ацетона. Сразу же выделилась металлическая ртуть. После 20-часового стояния реакционная масса обработана аналогично п. А. Выделены следующие продукты: 0,57 *г* бромистой изопропенилртути с т. пл. 165—167°, 0,22 *г* двубромистого

диизопропенилолова $n_D^{20}$ 1,5863; 0,2 *г* жидкого тетраизопропенилолова; $n_D^{20}$ 1,5113, и металлической ртути 0,32 *г* (46% от теорет.).

Г. К 1 *г* (0,0035 *мол*) диизопропенилртути прибавлено 2 *г* (0,007 *мол*) тонко измельченного бромистого олова. При тщательном смешивании продукты реакции заметно нагревались и делались темными. После 20-часового стояния реакционную массу экстрагировали петролейным эфиром и ацетоном. Выделены следующие продукты реакции: 0,42 *г* бромистой изопропенилртути с т. пл. 165—167°, 0,1 *г* двубромистого диизопропенилолова, жидкого тетраизопропенилолова 0,3 *г*, обладающего $n_D^{20}$ 1,5112, и металлической ртути 0,35 *г* (50% от теорет.).

## ВЫВОДЫ

1. Обменным разложением без растворителя при сплавлении (200—220°) бромистого диизопропенилталлия с бромистым оловом получено двубромистое диизопропенилолово с т. кип. 100—101° (10 *мм*), которое легко реагирует с бромной ртутью, образуя бромистую изопропенилртуть, а в щелочной среде дает диизопропенилртуть. В среде ацетона эта реакция течет сложно и в основном аналогично одному из вариантов реакции взаимодействия симметричных ртутноорганических соединений с солями двухвалентного олова.

2. Из продуктов реакции диизопропенилртути с трехбромистым таллием в эфире при комнатной температуре получен бромистый диизопропенилталлий, разлагающийся при 190—194°.

3. Реакция взаимодействия диизопропенилртути с двубромистым оловом в различных растворителях течет с образованием бромистой изопропенилртути, двубромистого диизопропенилолова, тетраизопропенилолова и металлической ртути.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
24.V.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, и Н. В. Новикова, Докл. АН СССР, 96,289 (1954).
2. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. В. Новикова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, № 4 (в печати).
3. К. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов, Ж. русско-хим. об-ва 62, 1796 (1931).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*А. Н. НЕСМЕЯНОВ, А. Е. БОРИСОВ, Н. В. НОВИКОВА и М. А. ОСИПОВА*

# СИНТЕЗ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И СОЛЕЙ ДВУВАЛЕНТНОГО ОЛОВА В ИНЕРТНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

При исследовании цис- и транс-пропенильных производных лития, ртути, таллия и олова мы пытались осуществить реакцию перехода пропенильной группы от атома ртути к атому олова методом синтеза оловоорганических соединений, описанным одним из нас и Кочешковым [1]

$$R_2Hg + SnX_2 \rightarrow R_2SnX_2 + Hg$$

Применяя в качестве растворителя спирт или ацетон, нам не удалось выделить пропенильных соединений олова, хотя металлическая ртуть выделялась почти количественно, как и для ртутноорганических соединений с «суперароматическими» радикалами, для которых реакция в растворителях с подвижным водородом течет в сторону замены ртути на водород и образования (в спирте) $(C_2H_5O)_2\ SnX_2$. Несмотря на весьма малую растворимость двугалоидного олова в углеводородах оказалось возможным вести реакцию с ним и дипропенилртутью в петролейном эфире (и лигроине) и получить стереоизомерные дипропенилдихлорстаннаны с выходом $\sim 70 - 75\%$ от теорет. [2].

Настоящее сообщение посвящено исследованию взаимодействия ртутноорганических соединений с солями двувалентного олова в инертных растворителях с целью установить границы этого расширения старого метода. Нами было изучено взаимодействие между геометрическими изомерами дипропенилртути [2], диизопропенилртутью, диэтилртутью, дифенилртутью, ди-*p*-толилртутью, ди-*o*-толилртутью и ди-$\alpha$-нафтилртутью с бромистым и хлористым оловом.

При взаимодействии диизопропенилртути с бромистым оловом в петролейном эфире при комнатной температуре и при нагревании до 65° были выделены следующие продукты реакции: двубромистое диизопропенилолово с т. кип. 102° (9 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5667; тетраизопропенилолово с т. кип. 65—66° (8 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5110, бромистая изопропенилртуть и металлическая ртуть. Геометрические изомеры дипропенилртути реагируют с бромистым оловом с образованием только двубромистого дипропенилолова и металлической ртути (2).

В продуктах реакции диэтилртути с хлористым оловом найдено двухлористое диэтилолово и этилмеркурхлорид.

В реакции дифенилртути с хлористым оловом при различных температурных условиях мы неизменно получали только хлористое трифенилолово, которое образуется, очевидно, проходя через стадию $(C_6H_5)_2\ SnCl_2$, по схеме:

$$2\,(C_6H_5)_2\,SnCl_2 + Hg\,(C_6H_5)_2 \rightarrow 2\,(C_6H_5)_3\,SnCl + HgCl_2.$$

Аналогично течет реакция с бромистым оловом, но с меньшим выходом бромистого трифенилолова.

Ди-*p*- и ди-*o*-толилртуть реагируют с хлористым оловом с образованием только двухлористого ди-*p*- и соответственно ди-*o*-толилолова, при этом толуола в продуктах реакции обнаружено не было [1]. Реакция ди-α-нафтилртути с хлористым оловом приводит только к двухлористому ди-α-нафтилолову. Попытки синтеза ароматических соединений олова с такими заместителями в бензольном ядре, как группы OH, $N(CH_3)_2$ успеха не имели. В случае реакции ди-*o*-оксифенилртути с хлористым оловом был идентифицирован в небольшом количестве фенол, а с хлористой *p*-диметиламинофенилртутью и дибензилртутью реакция не прошла.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реакция диизопропенилртути с бромистым оловом

А. 5,9 *г* (0,02 *мол*) диизопропенилртути и 12 *г* (0,04 *мол*) бромистого олова в 30 *мл* петролейного эфира (т. кип. 60—70°) энергично перемешивались в течение 5 час. при комнатной температуре. Спустя час раствор сдекантирован, осадок трижды промыт петролейным эфиром, затем ацетоном. После испарения ацетонового раствора получена бромистая изопропенилртуть с т. пл. 165—167° в количестве 1,72 *г*. После испарения петролейного эфира осталось жидкое вещество, которое обработано 30 *мл* 20%-ного раствора KOH; образовавшийся при этом осадок отделен, обработан 15%-ным раствором бромистоводородной кислоты. Из продуктов реакции выделено двубромистое диизопропенилолово с т. кип. 102.5° (9 *мм*). $n_D^{20}$ 1,5667; $d_4^{20}$ 1,9360; вес 1,7 *г* (22% от теорет.); найдено *MR* 60,84; вычислено *MR* 60,88.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C 19,64; 19,78; | H 2,70; 2,81; | Sn 32,62; 33,00 |
| $C_6H_{10}SnBr_2$ | Вычислено %: | C 19,98; | H 2,79; | Sn 32,91 |

Щелочной раствор экстрагирован эфиром, вытяжка высушена, растворитель отогнан с водяной бани, а остаток перегнан. В приемник собрано тетраизопропенилолово, жидкость с т. кип. 66—67° (8 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5110; $d_4^{20}$ 1,3153; найдено *MR* 64,43; вес 0,6 *г*

| | | |
|---|---|---|
| | Найдено %: | Sn 42,11; 42,40 |
| $C_{12}H_{20}Sn$. | Вычислено %: | Sn 41,95 |

Металлической ртути выделено 1,86 *г* (44% от теорет.).

Б. 4 *г* (0,014 *мол*) диизопропенилртути и 8 *г* (0,028 *мол*) бромистого олова в 20 *мл* петролейного эфира перемешивались в течение 5 час. при 65°. Выделение продуктов реакции велось по аналогии с п. «А». Получено 1,03 *г* бромистой изопропенилртути с т. пл. 165—167°, двубромистого диизопропенилолова 1,1 *г* (21% от теорет.), тетраизопропенилолова 0,4 *г* ($n_D^{20}$ 1,5114) и металлической ртути 2,05 *г* (71% от теорет.).

В. К 1 *г* (0,0035 *мол*) диизопропенилртути в 5 *мл* ацетона добавлено 2 *г* (0,007 *мол*) бромистого олова в 10 *мл* ацетона. После 20-часового стояния реакционная масса обработана аналогично «А». Выделены следующие продукты реакции: 0,57 *г* бромистой изопропенилртути, 0,22 *г* двубромистого диизопропенилолова с $n_D^{20}$ 1,5663, 0,2 *г* тетраизопропенилолова с $n_D^{20}$ 1,5113 и металлической ртути 0,32 *г* (46% от теорет.).

### Взаимодействие диэтилртути с хлористым оловом

5 *г* (0,019 *мол*) диэтилртути, 7 *г* (0,036 *мол*) хлористого олова в 25 *мл* лигроина (т. кип. 100—110°) энергично перемешивались при 85—90° в течение 12 час. Охлажденный раствор сдекантирован, а осадок трижды экстрагирован нагретым петролейным эфиром, затем метиловым спиртом. После испарения петролейного эфира выделено 2,5 *г* (52% от теорет.)

двухлористого диэтилолова, которое после перекристаллизации из петролейного эфира плавилось при 83—83,5° (82—84° [1]). Из метанольного раствора получен 1 *г* этилмеркурхлорида с т. пл. 191—192°. Металлической ртути выделено 2,59 *г* (69% от теорет.).

### Реакция дифенилртути с хлористым оловом

Мелко раздробленные 3 *г* (0,0084 *мол*) дифенилртути и 3 *г* (0,016 *мол*) хлористого олова в 50 *мл* сухого лигроина энергично перемешивались в течение 7 час. при 60—65°. Выделившаяся ртуть отделена. Вес 1,66 *г* (98,2% от теорет.). После отгонки части растворителя из фильтрата выделено кристаллическое хлористое трифенилолово с т. пл. 94—97° в количестве 1,65 *г* (75% от теорет.). Перекристаллизованное из петролейного эфира, оно плавилось при 102—104°

Найдено %: C 55,46; H 3,88; 3,91; Sn 30,85; 30,63
$C_{18}H_{15}SnCl$. Вычислено %: C 56,07; H 3,89; Sn 30,81

### Реакция дифенилртути с бромистым оловом

Аналогичным путем из 2 *г* (0,0056 *мол*) дифенилртути и 2 *г* (0,0106 *мол*) бромистого олова в 50 *мл* сухого лигроина после энергичного перемешивания при 60—70° в течение 12 час. выделено 0,27 *г* (23% от теорет.) бромистого трифенилолова с т. пл. 124—125°, 0,33 *г* фенилмеркурбромида с т. пл. 273° и 0,5 *г* металлической ртути (89% от теорет.).

### Двухлористое ди-*p*-толилолово

3 *г* (0,0078 *мол*) ди-*p*-толилртути и 3 *г* (0,025 *мол*) хлористого олова в 20 *мл* лигроина (т. кип. 100—110°) энергично перемешивались при 90—95° в течение 13 час. По охлаждении осадок отделен, трижды экстрагирован нагретым лигроином, затем метанолом. Растворы лигроина соединены вместе, а после отгонки растворителя жидкий остаток полностью закристаллизовался; он плавился при 40—43° и весил 2,1 *г* (72% от теорет.). После перекристаллизации из петролейного эфира двухлористое ди-*p*-толилолово имело т. пл. 49,5° и весило 1,85 *г*. По литературным данным [3]: т. пл. 49—50°. Металлической ртути выделено 1,51 *г* (96% от теорет.).

### Двухлористое ди-*o*-толилолово

Аналогично двухлористому ди-*p*-толилолову из 3 *г* (0,0078 *мол* ди-*o*-толилртути и 3 *г* (0,025 *мол*) хлористого олова в 20 *мл* лигроина после 9-часового перемешивания при 70° получено 1,93 *г* (66% от теорет.) двухлористого ди-*o*-толилолова с т. пл. 49,5—50°. По литературным данным [3]: т. пл. 49—50°. Металлической ртути выделено 1,57 *г* (100% от теорет.).

### Двухлористое ди-α-нафтилолово

3,8 *г* (0,0085 *мол*) ди-α-нафтилртути и 4 *г* (0,021 *мол*) двухлористого олова в 50 *мл* лигроина перемешивались при 90—95° в течение 20 час. После отделения осадка из фильтрата выделено двухлористое ди-α-нафтилолово с т. пл. 130—132° в количестве 1,72 *г* (53% от теорет.). Перекристаллизованное из петролейного эфира, оно плавилось при 136—137°. По литературным данным [3]: т. пл. 133—137°. Металлической ртути выделено 1,6 *г* (95% от теорет.).

## ВЫВОДЫ

1. Описано исследование реакции взаимодействия ртутноорганических соединений с солями двувалентного олова в инертном, не обладающем подвижным атомом водорода растворителе. Показано, что при этом не имеет места побочная реакция образования $(RO)_2SnX_2$, которая возникает при применении спирта и ацетона в качестве растворителя.

2. Реакция дипропенилртути с бромистым оловом привела к двубромистому дипропенилолову, а в случае диизопропенилртути выделены двубромистое диизопропенилолово, тетраизопропенилолово и изопропенилмеркурбромид.

3. Реакция на примерах дифенилртути, ди-*p*- и ди-*o*-толилртути, ди-α-нафтилртути и диэтилртути с хлористым, а в случае дифенилртути и с бромистым оловом, привела к нормальным продуктам реакции.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
24.V.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов, Ж. русско-хим. о-ва 62, 1796 (1931).
2. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. В. Новикова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, № 4 (в печати).
3. К. А. Кочешков и М. М. Надь, Ж. общ. химии 5, 1162 (1935).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*Б. А. АРБУЗОВ и М. Е. МОВСЕСЯН*

# ЭФИРЫ β-КЕТОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

## СООБЩЕНИЕ 4. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ α-ГАЛОИДОКЕТОНОВ С ТРИЭТИЛФОСФИТОМ И ДИЭТИЛФОСФОРИСТЫМ НАТРИЕМ

Эфиры β-кетофосфиновых кислот представляют значительный интерес как соединения, аналогичные ацетоуксусному эфиру; для них можно было ожидать наличия таутомерии кетоэнольного типа.

Для синтеза эфиров β-кетофосфиновых кислот были использованы: реакция перегруппировки А. Е. Арбузова (метод А) и реакция Михаэлиса — Беккера (метод Б). В предыдущих работах [1] было показано, что константы и химические свойства веществ, полученных реакцией перегруппировки, отличаются от таковых веществ, полученных реакцией Михаэлиса — Беккера. Изучение свойств веществ, полученных по реакции Михаэлиса — Беккера, привело к заключению об их структуре как эфиров эпоксифосфиновых кислот [2].

Для подтверждения того, что продукты взаимодействия α-галоидокетонов с триэтилфосфитом имеют структуру эфиров β-кетофосфиновых кислот (1), а с диэтилфосфористым натрием, по реакции Михаэлиса — Беккера, эфиров эпоксифосфиновых кислот (II), нами было предпринято изучение их инфракрасных спектров

$$CH_3-CO-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}-(OC_2H_5)_2 \quad (I)$$

$$\underset{\diagdown\, O\, \diagup}{CH_2-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}-(OC_2H_5)_2 \quad (II)$$

Были сняты инфракрасные спектры фосфонацетона, полученного перегруппировкой А. Е. Арбузова (А) и продукта реакции Михаэлиса — Беккера (Б), метилфосфонацетона (А) (III) и метилфосфонацетона (Б) (1У), а также эфира β-кетобутилфосфиновой кислоты (А) (V) *

$$CH_3-CO-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2 \quad (III)$$

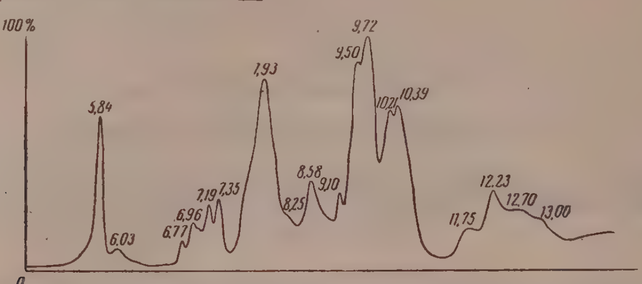
$$\underset{\diagdown\, O\, \diagup}{CH_3-CH-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}-(OC_2H_5)_2 \quad (IV)$$

$$CH_3CH_2-CO-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}-(OC_2H_6)_2 \quad (V)$$

Спектры получались на двулучевом инфракрасном спектрофотометре, построенном на базе монохроматора ИКС-11 в мастерских ФИАН [3].

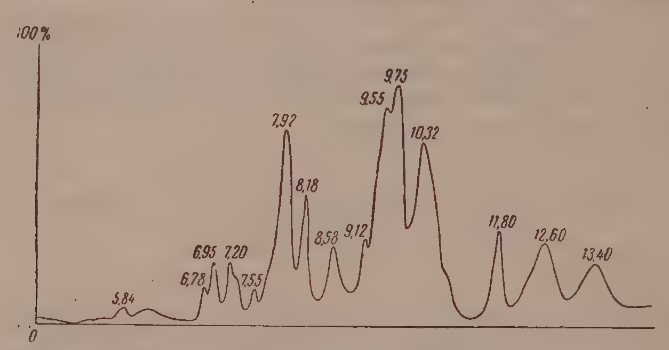
* Препараты для исследования были предоставлены В. С. Виноградовой.

Спектры поглощения чистых веществ снимались (5—15 μ) для капиллярной пленки жидкости. Для растворов (1%) применялись кюветы толщиной 0,1 и 0,5 *мм*. Чтобы компенсировать полосы растворителя, в пучок сравнения помещался слой растворителя соответствующей толщины. Длины волн максимумов полос поглощения определялись по градуировочной кривой с точностью ±0,02 μ.




Фиг. 1. Спектр поглощения фосфонацетона, полученного через фосфит (цифрами на фиг. 1—8 обозначены длины волн в микронах)

Спектр фосфонацетона, полученного по методу А, представлен на фиг. 1, а полученного по методу Б—на фиг. 2. Как видно, спектры продуктов, полученных по методу А и по методу Б, отличаются друг от друга. В спектре фосфонацетона (А) присутствует интенсивная полоса карбонильной группы (5,84 μ), отсутствующая у продукта (Б) *. Аналогичная




Фиг. 2. Спектр поглощения фосфонацетона, полученного через диэтилфосфористый натрий

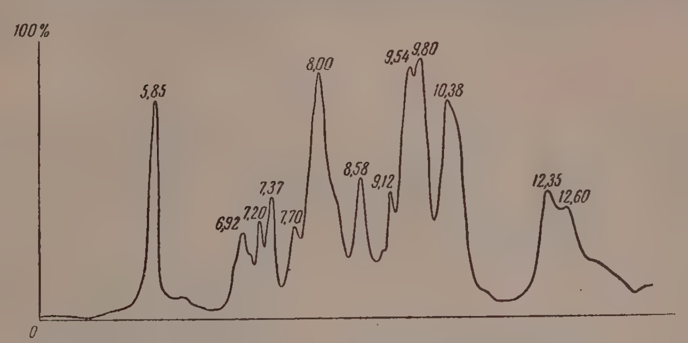
картина наблюдается в спектрах метилфосфонацетона (А) (фиг. 3) и продукта взаимодействия диэтилфосфористого натрия с метил-α-бромэтилкетоном (Б) (фиг. 4).

Спектр эфира β-кетобутилфосфиновой кислоты (А) (фиг. 5) содержит интенсивную полосу карбонильной группы (5,85 μ). Что касается наличия эпоксигруппы, то, согласно данным Шрева, Хизера, Найта и Сверна [5], для α-окисного кольца характерными являются полосы поглощения при 7,0, 7,9 и 8,8 μ умеренной интенсивности и 10,9 и 11,9 μ — сильной интенсивности. Полосы 7,0, 7,9 и 8,8 μ приписываются С—О-колебаниям.

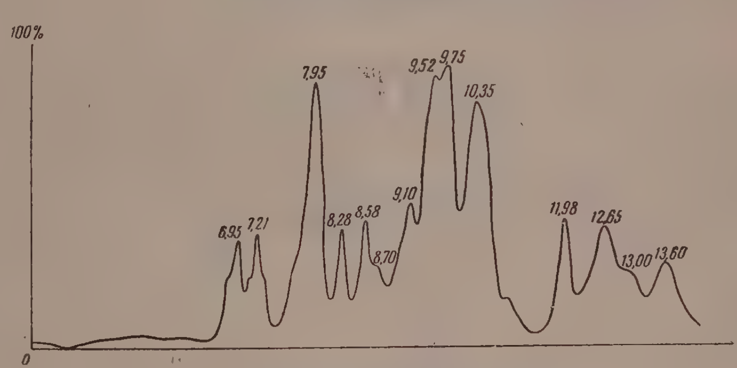
---

* Слабая полоса 5,85 μ (~0,5) в продукте Б может указывать на небольшую примесь фосфонацетона. Как было показано [4], фосфонацетон получается и при реакции Михаэлиса—Беккера. Полное его отделение требует ректификации на колонке в 18 теоретических тарелок, чего для данного образца не производилось.

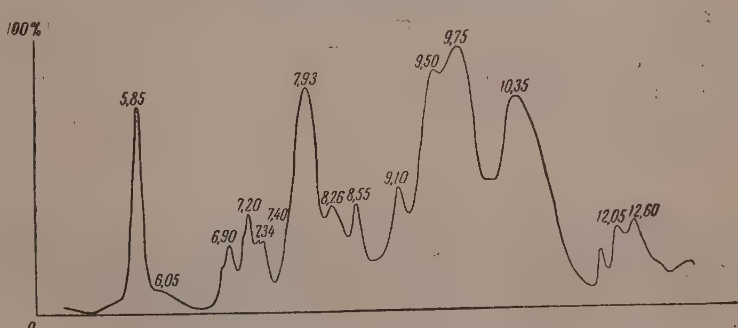
Для рассматриваемых в настоящей статье соединений они не являются характерными, так как С—О-связи имеются в этоксильных группах. Кроме того, на частоты ~7,9 μ падает поглощение Р=О-группы. Полоса поглощения 10,9 μ в спектрах исследованных нами соединений отсутствует.




Фиг. 3. Спектр поглощения метилфосфонацетона, полученного через фосфит



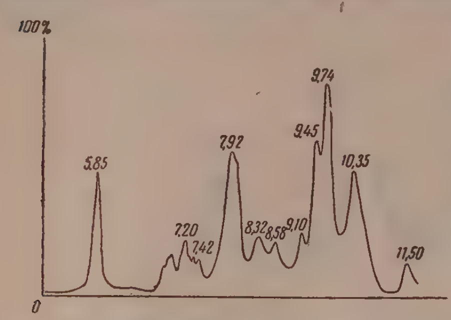

Фиг. 4. Спектр поглощения метилфосфонацетона, полученного через диэтилфосфористый натрий




Фиг. 5. Спектр поглощения этилового эфира β-кетобутилфосфиновой кислоты, полученного через фосфит

Для продуктов реакций бромацетона и α-бромэтилметилкетона с диэтилфосфористым натрием в спектре проявляется полоса поглощения 11,80 μ у продуктов взаимодействия с бромацетоном и 11,98 μ — с метил-α-бромэтилкетоном, отсутствующие у фосфонацетона и метилфосфонацетона, позволяющие с уверенностью утверждать наличие эпоксигруппы в этих соединениях.

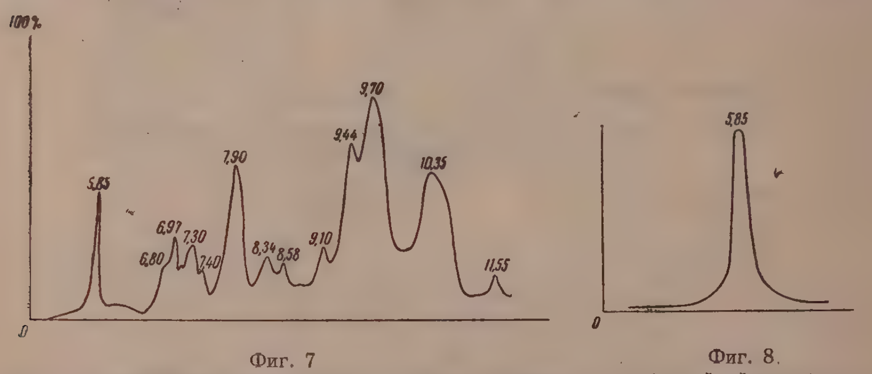
Таким образом, инфракрасные спектры находятся в полном согласии с данными спектров комбинационного рассеяния рассматриваемых соединений [4] и подтверждают строение продуктов взаимодействия α-бромкетонов с триэтилфосфитом как эфиров β-кетофосфиновых кислот, а продуктов действия на α-бромкетоны диэтилфосфористого натрия как эфиров соответствующих эпоксифосфиновых кислот.




Фиг. 6. Спектр поглощения раствора этилового эфира β-кетобутилфосфиновой кислоты (получен через фосфит) в четыреххлористом углероде (концентрация ~1%, толщина кюветы 0,1 *мм*)

Другая задача, которая ставилась нами при изучении фосфонацетона, метилфосфонацетона и этилового эфира β-кетобутилфосфиновой кислоты по инфракрасным спектрам, относилась к возможной кетоэнольной таутомерии. В этих соединениях C=O и P=O-группы находятся в β-положении, и реакции этих соединений очень похожи на реакции эфиров β-кетокарбоновых кислот. Естественно было ожидать, что, как и у эфиров β-кетокарбоновых кислот, равновесие кетонной и энольной форм будет зависеть от растворителя. С этой целью нами были сняты спектры эфира β-кетобутилфосфиновой кислоты в растворе четыреххлористого углерода (фиг. 6), гексана (фиг. 7) и спирта (фиг. 8). Растворы брались 1%-ными; применялись кюветы толщиной 0,1 и 0,5 *мм*.

Для всех изученных веществ в области спектра 3,7—4,0 μ, где должна была появиться полоса P—OH [6], полосы поглощения не обнаружено,




Фиг. 7 Фиг. 8

Фиг. 7. Спектр поглощения раствора этилового эфира β-кетобутилфосфиновой кислоты (получен через фосфит) в гексане (концентрация ~1%, толщина кюветы 0,1 *мм*)

Фиг. 8. Спектр поглощения раствора этилового эфира β-кетобутилфосфиновой кислоты (получен через фосфит) в этиловом спирте (концентрация ~1%, толщина кюветы 0,1 *мм*, поглощение ~ 50%)

очевидно энолизация P = O-группы маловероятна. Слабое поглощение в области 6,03 μ у фосфонацетона и 6,05 μ у эфира β-кетобутилфосфиновой кислоты, которое можно было отнести к группировке C=C энольной формы этих соединений, должно было менять интенсивность под влиянием энолизирующих растворителей. Однако спектры эфира β-кетобутилфосфиновой кислоты без растворителя и в растворе четыреххлористого углерода, гексана и спирта не показывают заметного изменения интенсивности полосы поглощения в этой области. В области гидроксиль-

ной группы в спектре фосфонацетона есть полоса 2,88 μ, которая очень похожа на полосу гидроксила ассоциированных спиртов. Однако относительная интенсивность этой полосы также не меняется в спектрах растворов в гексане или четыреххлористом углероде.

Таким образом, спектры в инфракрасной области не позволяют сделать определенных заключений о наличии энолизации у изученных эфиров β-кетофосфиновых кислот.

## ВЫВОДЫ

1. Изучение инфракрасных спектров продуктов взаимодействия бромацетона, метил-α-бромэтилкетона и бромметилэтилкетона с триэтилфосфитом подтвердило их строение как эфиров β-кетофосфиновых кислот (полоса поглощения 5,84—5,85 μ карбонильной группы).

2. Спектры продуктов взаимодействия бромацетона и метил-α-бромэтилкетона с диэтилфосфористым натрием указывают на их строение как эфиров эпоксифосфиновых кислот (отсутствие полосы поглощения карбонильной группы, присутствие полосы поглощения, характерной для эпоксильной группы 11,80, 11,98 μ).

3. Инфракрасные спектры не позволяют сделать определенных заключений о наличии энолизации у изученных эфиров β-кетофосфиновых кислот.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР и
Научно-исследовательский институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
11.V.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Докл. АН СССР 106, 263, 465 (1956); Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 54.
2. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова и Н. А. Полежаева, Докл. АН СССР 111, 107 (1956).
3. В. И. Малышев, М. Н. Марков и А. А. Шубин, Докл. АН СССР 86, 273 (1952).
4. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова и Н. А. Полежаева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 41.
5. Q. D. Shreve, M. R. Heether, H. B. Knight, D. Swern, Analyt. Chem. 23, 277 (1951).
6. L. J. Bellamy, L. Beacher, J. Chem. Soc. 1952, 1701; 1953, 428.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 2

*М. М. НАДЬ, Т. В. ТАЛАЛАЕВА, Г. В. КАЗЕННИКОВА и К. А. КОЧЕШКОВ*

# ФТОРИРОВАННЫЕ СТИРОЛЫ

## СООБЩЕНИЕ 3. СТИРОЛЫ, ФТОРИРОВАННЫЕ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

Представлялось интересным разработать методы синтеза стиролов, фторированных в боковой цепи. В литературе до сего времени были описаны α-хлор-β, β-дифторстирол, β-хлор-α,β-дифторстирол, α, β, β-трифторстирол [1], β, β-дифторстирол, α, β-дифорстирол и α-хлор-β-фторстирол [2], а также упомянуты без характеристик и констант β-фторстирол (в виде дибромида) [3] и дихлорфторстирол [2].

Приведенные в литературе методы синтеза стиролов со фтором в боковой цепи не всегда удовлетворительны. Например приводится методика синтеза β, β-дифторстирола [2] в 6 стадий, с выходом 13% на последней стадии. Стиролы с одним фтором в боковой цепи практически до сего времени не описаны, так как указание на возможное образование β-фторстирола с выходом 2—3% при действии бромистого фенилмагния на 1,1-дифтор-2,2-дибромэтан не является методом синтеза.

В настоящей работе мы приводим наши данные по синтезу β-фторстирола, β, β-дифторстирола, α, β-дифторстирола и α-фтор-β-хлорстирола. β-фторстирол и α-фтор-β-хлорстирол мы описываем впервые. Разработанные нами методы синтеза β, β-дифторстирола и α,β-дифторстирола являются иными, чем это описано в литературе [2], поэтому и этот материал имеет общий интерес.

Особо следует отметить разработанный нами общий метод синтеза фторированных ацетофенонов конденсацией дифторуксусной и дифторхлоруксусной кислот с литийорганическими соединениями при низких температурах. В литературе известен лишь пример конденсации трифторуксусной кислоты с фениллитием с образованием трифторацетофенона [4].

Получение β-фторстирола мы осуществляли следующими путями:

$$CHF_2COOH \xrightarrow{C_6H_5Li} C_6H_5COCHF_2;\quad C_6H_5COCHCl_2 \xrightarrow{KF} C_6H_5COCHF_2 \xrightarrow{NaBH_4}$$

$$\rightarrow C_6H_5CHOHCHF_2 \xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5CHClCHF_2 \xrightarrow{Zn} C_6H_5CH=CHF$$

Для синтеза ω, ω-дифторацетофенона мы применили конденсацию фениллития с дифторуксусной кислотой (при —70°), идущую с выходом 70%. Кроме того, нами разработано фторирование дихлорацетофенона в среде сухого глицерина действием фтористого калия с выходом дифторацетофенона ~35%. В литературе описан синтез дифторацетофенона конденсацией хлорангидрида дифторуксусной кислоты с бензолом при действии треххлористого алюминия в среде сероуглерода, что менее удобно [2].

Дифторацетофенон мы восстанавливали далее до дифторметилфенилкарбинола с выходом 92% действием натрийборгидрида. Этот прием методически значительно более прост, чем восстановление изопропилатом алюминия [2]. Гидроксильную группу карбинола замещали на хлор действием хлористого тионила в пиридине, и с выходом 73% получали α-хлор-β, β-дифторэтилбензол. Далее, от этого соединения действием цинка в среде ацетамида отщепляли атомы хлора и фтора с образованием β-фторстирола (выход 60—65%). Что касается β, β-дифторстирола, то в литературе описано его получение пиролизом бензойного эфира дифторметилфенилкарбинола (с выходом ~10%) [2]

$$CHF_2COOH \xrightarrow{C_6H_5COCl} CHF_2COCl \xrightarrow[C_6H_6]{AlCl_3} C_6H_5COCHF_2 \xrightarrow{Al(i\text{-}C_3H_7O)_3}$$

$$\rightarrow C_6H_5CHOHCHF_2 \xrightarrow{C_6H_5COCl} C_6H_5CH(OCOC_6H_5)CHF_2 \xrightarrow[\text{пиролиз}]{} C_6H_5CH=CF_2;$$

Мы проводили синтез β, β-дифторстирола иным путем:

$$CClF_2COOH \xrightarrow{2C_6H_5Li} C_6H_5COCClF_2 \xrightarrow{NaBH_4} C_6H_5CHOHCClF_2 \xrightarrow{SOCl_2}$$

$$\rightarrow C_6H_5CHClCClF_2 \xrightarrow[\text{ацетамид}]{Zn} C_6H_5CH=CF_2$$

Дифторхлоруксусная кислота конденсировалась с фениллитием при —70°, образуя ω, ω, ω-дифторхлорацетофенон с выходом 50%. Последний восстанавливался до дифторхлорметилфенилкарбинола с выходом 90—92% действием боргидрида натрия. При действии на дифторхлорметилфенилкарбинол хлористого тионила в пиридине получен с выходом 78% α, β-дихлор-β, β-дифторэтилбензол. Наконец отщеплением двух атомов хлора от последнего соединения действием цинка в ацетамиде мы получили β, β-дифторстирол с выходом 60—65%.

Следует отметить, что большое число реакций, гладко идущих на примере соединений, не содержащих фтора, не удавалось провести при наличии групп $CHF_2$ или $CClF_2$. Например дегидратация β, β-дифторметилфенилкарбинола — простейший путь синтеза β, β-дифторстирола — не идет даже при применении крайне сильных дегидратирующих средств, что подтверждается и литературными данными [2]. Наличие в этом карбиноле $CHF_2$-группы уменьшает реакционноспособность гидроксильной группы, препятствуя, например, замене ее на бром обычными методами.

Интересно также отметить, что при действии на α-хлор-β, β-дифторэтилбензол спиртового раствора едкого кали идет отщепление фтористого водорода и с выходом 60% образуется α-хлор-β-фторстирол (с небольшой примесью β, β-дифторстирола)

$$C_6H_5CHClCHF_2 \rightarrow C_6H_5CCl=CHF$$

В литературе описано получение α-хлор-β-фторстирола действием цинковой пыли в среде диоксана на α,α-дихлор-β, β-дифторэтилбензол [2].

Синтез α, β-дифторстирола мы проводили следующим путем:

$$CHF_2COOH \xrightarrow{2C_6H_5Li} C_6H_5COCHF_2 \xrightarrow{PCl_5} C_6H_5CCl_2CHF_2 \xrightarrow{SbF_3}$$

$$\rightarrow C_6H_5CClF-CHF_2 \xrightarrow[\text{ацетамид}]{Zn} C_6H_5CHF=CHF$$

Из дифторацетофенона мы получали обычным методом α, α-дихлор-β, β-дифторэтилбензол [2] с выходом 85%, далее фторировали трехфтористой сурьмой [2]. Выход α-хлор-α, β, β-трифторбензола достигает 30—40%. Действием на это соединение цинка в среде ацетамида при 125° в течение

40 мин. получен α, β-дифторстирол с выходом 45—50%. Описано получение этого стирола при действии цинковой пыли в среде диоксана на α-хлор-α, β, β-трифторэтилбензол в течение 27 час. с выходом 41% [2].

β-Хлор-α-фторстирол мы получали следующим образом:

$$C_6H_5COCHCl_2 \xrightarrow{PCl_5} C_6H_5CCl_2CHCl_2 \xrightarrow{SbF_3,\ ZnF_2}$$

$$C_6H_5CF_2CHCl_2 \xrightarrow[\text{ацетамид}]{Zn} C_6H_5CF = CHCl$$

α, α, β, β-Тетрахлорэтилбензол получен при помощи пятихлористого фосфора из дихлорацетофенона (37—40%) и далее фторирован до α, α-дифтор-β, β-дихлорэтилбензола трехфтористой сурьмой (46—49%). При действии цинка в среде ацетамида получен α-фтор-β-хлорстирол с выходом ~80%.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Получение ω,ω-дифторацетофенона $C_6H_5COCHF_2$ конденсацией фениллития с дифторуксусной кислотой.** В специальный реактор для работы под азотом при низких температурах помещали 240 *мл* 1,42 *N* эфирного раствора фениллития (28,5 *г*; 0,3 *мол* + 3,7 *г* избыток) и охлаждали при перемешивании до —72°. При этой температуре начинали прибавлять по каплям раствор 11,2 *г* (0,115 *мол*) дифторуксусной кислоты в 30 *мл* эфира. Температуру поддерживали от —65 до —67°. Прибавление занимало 35 мин., далее перемешивали при температуре —75° в течение 2 час., разлагали, выливая в лед с соляной кислотой (50 *мл*); водный слой экстрагировали эфиром, эфирные растворы промывали водой, сушили, перегоняли. Получено 12 *г* дифторацетофенона (67%) с т. кип. 83,5—84° (26 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4984. Литературные данные: т. кип. 84—87° (26—27 *мм*) [1]; $n_D^{20}$ 1,4982 [2].

**Получение ω,ω-дифторацетофенона фторированием ω,ω-дихлорацетофенона фтористым калием.** Реакцию проводили с отгонкой образующихся продуктов в вакууме при 16—17 *мм*. Брали 95 *г* (1,6 *мол*) тонкорастертого безводного фтористого калия и 250 *мл* сухого глицерина, нагревали на бане из сплава Вуда 34—40 мин. при 170—175°, затем включали вакуум и прогревали 20—30 мин. при 160—170° и 16—17 *мм*. Давление снижали постепенно, во избежание вспенивания. К полученному раствору фтористого калия прибавляли по каплям (конец воронки доходит до поверхности жидкости) дихлорацетофенон в течение 4 час. при температуре бани 158—163°. Отгонка при температуре 67—90° (16—17 *мм*) начиналась через 40—50 мин. после начала прибавления. По окончании прибавления всего количества дихлорацетофенона (94 *г*; 0,5 *мол*) температуру бани повышали до 180—190° и давление снижали до 6—8 *мм*, при этом отгонялось еще небольшое количество жидкости. Полученное вещество промывали 5%-ным раствором бикарбоната натрия, водой и сушили. После перегонки в вакууме получено 25—30 *г* дифторацетофенона (32—36%).

**Получение β,β-дифторметилфенилкарбинола $C_6H_5CHOHCHF_2$.** К раствору 3,8 *г* (0,1 *мол*) натрийборгидрида в 25 *мл* воды с добавкой 4 *мл* 2*N* раствора едкого натра, охлажденному до 10°, при энергичном перемешивании прибавляли по каплям в течение 15 мин. 31,2 *г* (0,2 *мол*) дифторацетофенона, растворенного в равном объеме метилового спирта. Температуру реакционной смеси поддерживали при 20—30°, охлаждая водой. Затем перемешивали еще 1 час. при 18—20° и выливали в 10%-ный раствор едкого натра, экстрагируя эфиром; эфирный раствор промывали, сушили, перегоняли. Получено 29,2 *г* (92,4%) β, β-дифторметилфенил,

карбинола с т. кип. 105° (20 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4940. По литературным данным [2]: т. кип. 107—108 (19—20° *мм*); $n_D^{20}$ 1,4942.

**Получение α-хлор-β,β-дифторэтилбензола $C_6H_5CHClCHF_2$.** Работу проводили в приборе, защищенном от влаги воздуха при энергичном перемешивании. Раствор 47,4 *г* (0,3 *мол*) β,β-дифторметилфенилкарбинола в 47,5 *г* (0,6 *мол*) сухого пиридина охлаждали до 5° и к нему прибавляли в течение 40 мин. по каплям 71,4 *г* (0,6 *мол*) хлористого тионила при температуре не выше 35° (охлаждение льдом). По окончании прибавления перемешивали 30 мин. при комнатной температуре, далее в течение 30 мин. поднимали температуру до 85—90° и при этой температуре перемешивали еще 30 мин. Затем охлаждали до 0° и выливали осторожно в лед, эстрагировали эфиром, эфирный раствор промывали 2,5%-ным раствором соды, холодной водой, сушили, перегоняли. Получен α-хлор-β,β-дифторэтилбензол с выходом 82—86%; т. кип. 89—90° (25 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4950

Найдено %: F 21,64; Cl 20,31
$C_8H_7ClF_2$ Вычислено %: F 21,60; Cl 20,10

**Получение β-фторстирола $C_6H_5CH{=}CHF$.** В приборе, защищенном от влаги, смешивали 41,1 *г* α-хлор-β, β-дифторэтилбензола (0,23 *мол*), 0,3 *г* порошка меди, 60 *г* ацетамида и 22,8 *г* цинковой пыли (получена действием магния на хлористый цинк), тщательно перемешивали, нагревали на глицериновой бане, поднимая температуру в течение 35 мин. до 150°, и нагревали 2 часа при 150—154°. Затем охлаждали и выливали в 400 *мл* воды с 15 *мл* концентрированной серной кислоты, экстрагировали 4 раза эфиром, эфирный раствор промывали водой, сушили, перегоняли. После двух перегонок в ваккуме получен β-фторстирол с выходом 60—65%; т. кип. 75—76,5 (50 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5257

Найдено %: F 15,95; 15,54
$C_8H_7F$. Вычислено %: F 15,57

Вещество не содержит хлора, энергично присоединяет бром.

**Получение дифторхлорацетофенона $C_6H_5COCClF_2$.** В прибор под азотом помещали 240 *мл* 1,41 *N* эфирного раствора фениллития (28,5 *г*; 0,3 *мол* + 3,7 *г* избыток) и охлаждали при перемешивании до —72°. При этой температуре прибавляли в течение 30 мин. по каплям раствор 17,2 *г* (0,15 *мол*) дифторхлоруксусной кислоты в 25 *мл* эфира. Температуру поддерживали от —65 до —68°. Далее перемешивали в течение 2 час. при —75°, разлагали, выливая в лед с соляной кислотой. После обычной обработки и перегонки получен дифторхлорацетофенон с выходом ~50%; т. кип. 94—96° (35 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4950. Литературные данные [1]: т. кип. 95—97° (37 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4954.

**Получение дифторхлорметилфенилкарбинола $C_6H_5CHOHCClF_2$.** Проводили восстановление натрийборгидридом (как описано выше) или изопропилатом алюминия [4] с выходом, в обоих случаях, 90—95%. Например брали 45 *г* (0,22 *мол*) изопропилата алюминия в 380 *мл* изопропилового спирта, 43 *г* (0,224 *мол*) дифторхлорацетофенона и нагревали до конца реакции 9 час. Избыток изопропилового спирта отгоняли в вакууме, после обычной обработки получено 40,1 *г* дифторхлорметилфенилкарбинола (92,5%) с т. кип. 85—86° (5 *мм*)

Найдено %: F 19,15; Cl 18,64
$C_8H_7OClF_2$. Вычислено %: F 19,74; Cl 18,42

**Получение α,β-дихлор-β,β-дифторэтилбензола $C_6H_5CHClCClF_2$.** Реакцию проводили в тех же условиях, как описано выше для α-хлор-β, β-дифторэтилбензола. Брали 40,1 *г* дифторхлорметилфенилкарбинола (0,208 *мол*) в 33 *г* сухого пиридина (0,417 *мол*) и 49,6 *г* хлористого тио-

нила (0,417 *мол*). После обработки выделено 34,3 *г* (78%) α, β-дихлор-β, β-дифторэтилбензола с т. кип. 91,5—93° (22,5 *мм*)

Найдено %: F 18,60; 18,34; Cl 33,22
$C_8H_6Cl_2F_2$. Вычислено %: F 18,01; Cl 33,60

**Получение β,β-дифторстирола $C_6H_5CH{=}CF_2$.** В приборе, защищенном от влаги воздуха, нагревали смесь 28,6 *г* (0,136 *мол*) α, β-дихлор-β, β-дифторэтилбензола, 13,5 *г* (50%-ный избыток) цинковой пыли, 0,3 *г* порошка меди и 35 *г* ацетамида. Нагревание вели 2,5 часа при температуре бани 115—120°. Затем охлаждали до 50°, выливали в воду со льдом, подкисленную серной кислотой, экстрагировали эфиром, промывали, сушили, перегоняли. Получен β, β-дифторстирол с выходом 60—77%; т. кип. 65—66° (62 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4927.

Из β, β-дифторстирола получен дибромид $C_6H_5CHBrCBrF_2$ с выходом 85%

Найдено %: F 12,66; 13,06; Br 53,01; 52,82
$C_8H_6Br_2F_2$. Вычислено %: F 12,67; Br 53,30

Действием цинковой пыли в среде ацетамида на дибромид при 120° снова получен исходный β, β-дифторстирол с т. кип. 65—66° (62 *мм*), $n_D^{20}$ 14927. По литературным данным [2]: т. кип. 65—66° (61 — 62 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4925.

**Получение α, α-дихлор-β,β-дифторэтилбензола $C_6H_5CCl_2CHF_2$.** При действии пятихлористого фосфора на дифторацетофенон в обычных условиях [5,2] получен α, α-дихлор-β, β-дифторэтилбензол с выходом 85%; т. кип. 105,5—107° (30 *мм*); $n_D^{30}$ 1,5045; $n_D^{20}$ 1,5086. Литературные данные [5,2]: т. кип. 107—108° (30 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5046; $n_D^{20}$ 1,5086.

**Получение α-хлор-α, β, β-трифторэтилбензола $C_6H_5CClFCHF_2$.** Реакцию проводили с трехфтористой сурьмой [1] при нагревании с отгонкой в небольшом вакууме, беря по 25—30 *г* α, α-дихлор-β,β-дифторэтилбензола. Выход α-хлор-α, β, β-трифторэтилбензола достигает 35—45%; $n_D^{20}$ 1,4683; т. кип. 92—94° (55 *мм*). Литературные данные [5]: т. кип. 92—94° (55 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4686.

**Получение α, β-дифторстирола $C_6H_5CF{=}CHF$.** Брали 19,6 *г* (0,1 *мол*) α-хлор-α, β, β-трифторбензола, 0,3 *г* порошка меди, 30 *г* ацетамида и 9,9 *г* цинковой пыли, перемешивали, нагревали 20 мин. до 125° (температура бани) и еще 20 мин. продолжали нагревать при 125—130°, затем охлаждали. Застывшую массу растворяли в воде, подкисленной серной кислотой, экстрагировали эфиром, промывали, сушили, перегоняли. Получено 5,9 *г* α, β-дифторстирола (43%) с т. кип. 88—90° (60 *мм*): $n_D^{20}$ 1,5060. Литературные данные [2]: т. кип. 88—90° (60 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5061.

**Получение α,α, β,β,-тетрахлорэтилбензола $C_6H_5CCl_2CHCl_2$.** Смесь 128 *г* дихлорацетофенона (0,68 *мол*) и 176 *г* пятихлористого фосфора (0,85 *мол*) нагревали на бане из сплава Вуда 30 мин. при 145° и 8 час. при 175°, затем охлаждали, обрабатывали обычным образом и перегоняли. Получено 61 *г* (37%) α,α,β,β-тетрахлорэтилбензола с т. кип. 120—122° (3 *мм*)

Найдено %: Cl 57,85; 57,80
$C_8H_6Cl_4$. Вычислено %: Cl 58,10

**Получение α,α-дифтор-β,β-дихлорэтилбензола $C_6H_5CF_2CHCl_2$.** Реакцию проводили с отгонкой образующихся продуктов в вакууме при 10—11 *мм*. Нагревали 61 *г* (0,25 *мол*) α, α, β, β-тетрахлорэтилбензола с 45,5 *г* (0,25 *мол*) трехфтористой сурьмы и 1 *мл* брома, собирали жидкость с т. кип. ~100°, промывали разбавленной соляной кислотой (1:1), сушили,

перегоняли. Получено 24 *г* (46%) α,α-дифтор-β,β-дихлорэтилбензола с т. кип. 84° (10 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5000

Найдено %: F 18,57; 18,67; Cl 33,90
$C_8H_6Cl_2F_2$. Вычислено %: F 18,01; Cl 33,60

**Получение α-фтор-β-хлорстирола $C_6H_5CF{=}CHCl$.** Нагревали 2 часа при 150 смесь 25,5 *г* (0,12 *мол*) α, α-дифтор-β, β-дихлорэтилбензола, 40 *г* ацетамида, 0,3 *г* порошка меди и 11,8 *г* цинковой пыли. По охлаждении растворяли в воде, подкисленной серной кислотой, экстрагировали эфиром, сушили, перегоняли 2 раза. Получено 15,4 *г* (81%) α-фтор-β-хлорстирола с т. кип. 86—87° (14 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5531.

Найдено %: F 12,05; 12,45; Cl 22,94; 22,83
$C_8H_6ClF$. Вычислено %: F 12,14; Cl 22,66

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза стиролов, фторированных в боковой цепи.
2. Впервые получены β-фторстирол и α-фтор-β-хлорстирол.
3. Разработан общий прием синтеза фторированных ацетофенонов конденсацией дифторуксусной и дифторхлоруксусной кислот с литийорганическими соединениями при низких температурах.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
19.IV.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Cohen, H. Wolosinski, P. Scheuer, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3439 (1949).
2. M. Prober, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 968 (1953).
3. F. Swarts, Bull. Soc. chim. France **4**, 25, 145 (1919).
4. T. McGroth, R. Levine, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3656 (1955).
5. V. Weinmayer, Амер. пат. 2398483 (VI.1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*К. А. АНДРИАНОВ и Л. М. ВОЛКОВА*

# О РЕАКЦИИ α-ХЛОРМЕТИЛЭТОКСИСИЛАНОВ С АМИНАМИ

Известно, что хлор в α-хлорметильной группе у атома кремния может быть замещен на другие полярные группы, а именно на алкоксильную группу при действии алкоголята натрия [1, 2], на ацетоксигруппу при взаимодействии ацетата калия с α-хлорметилалкилсиланами [2; 3]. Различные аминопроизводные получены при нагревании аммиака или аминов с хлорметилтриалкилсиланами, с хлорметилметилдиалкоксисиланами [8], с хлорметилпентаметилдисилоксаном и хлорметилгептаметилциклотетрасилоксаном [7]. В данной работе была изучена относительная реакционная способность хлора в α-хлорметилэтоксисиланах в реакциях с различными аминами.

В отличие от описанных в литературе данных, наши опыты показали, что хлор в хлорметилэтоксисиланах замещается различными аминами алифатического и ароматического рядов при температуре 20°. На основании выделенных в процессе работы соединений, содержащих аминогруппу в органическом радикале у атома кремния, было установлено, что реакция аминов с α-хлорметилалкоксисиланами протекает по такому уравнению:

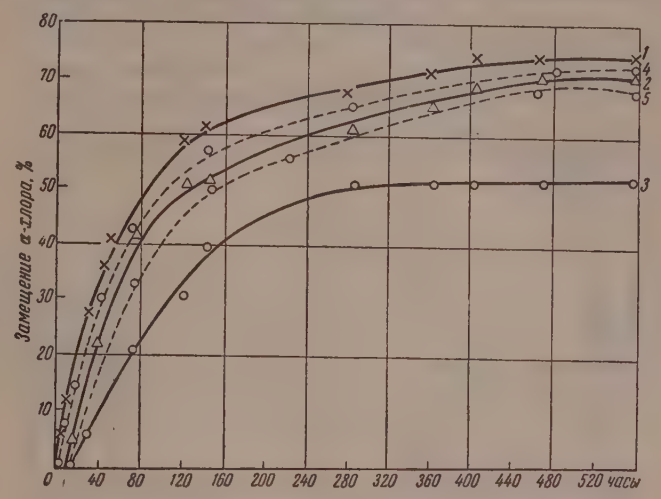
$$2RNH_2 + ClCH_2(CH_3)_nSi(OC_2H_5)_{3-n} \rightarrow RNHCH_2(CH_3)_nSi(OC_2H_5)_{3-n} + RNH_2HCl$$

При действии этиламина на α-хлорметилдиметилэтоксисилан и α-хлорметилметилдиэтоксисилан и анилина на α-хлорметилметилдиэтоксисилан при 20° были получены соответственно этиламинометилдиметилэтоксисилан с выходом 65%, этиламинометилметилдиэтоксисилан с выходом 56% и фениламинометилметилдиэтоксисилан с выходом 13,5% и солянокислые этиламин и анилин.

Было проведено исследование сравнительной реакционной способности хлора у α-хлорметилдиметилэтоксисилана, α-хлорметилметилдиэтоксисилана, α-хлорметилтриэтоксисилана при действии на них этаноламина, триметиламиноэтоксисилана, этиламина, диэтиламина, анилина и этиланилина. При действии этиламина на α-хлорметилдиметилэтоксисилан при 20° за 560 час. хлор замещается на аминогруппу на 75%, у α-хлорметилметилдиэтоксисилана на 71%, у α-хлорметилтриэтоксисилана на 53%. Замещение хлора у этих же соединений при действии на них диэтиламина достигает за то же время соответственно 72 и 64%.

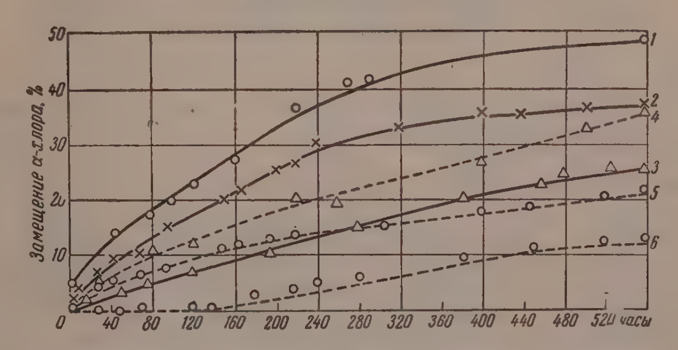
При рассмотрении кинетических кривых замещения хлора у всех α-хлорметилэтоксисиланов при реакции их с этиламином и диэтиламином (фиг. 1) видно, что реакция замещения хлора на аминогруппу при 20° в течение первых 120 час. идет быстро, а затем скорость реакции резко уменьшается. Реакция α-хлорметилдиметилэтоксисилана, α-хлорметилметилдиэтоксисилана и α-хлорметилтриэтоксисилана с ароматическими аминами, с анилином и этиланилином, при 20° протекает медленнее и с меньшей степенью замещения хлора по сравнению с этиламином и диэтиламином. Анилин реагирует с α-хлорметилэтоксисиланами лучше, чем этиланилин (фиг. 2). Так, при действии анилина на α-хлорметилдиметилэтоксилан за 560 час. хлор замещается на 49%, у α-хлорметил-

метилдиэтоксисилана на 37% и у α-хлорметилтриэтоксисилана на 26%. Замещение хлора при реакции α-хлорметилэтоксисиланов с этиланилином достигает соответственно 35, 22 и 12,5%. С ароматическими аминами реакция идет постепенно и не наблюдается резкого различия в скорости замещения в начале и в конце реакции (фиг. 2). Значительно быстрее и




**Фиг. 1. Кривые замещения хлора у α-хлорметилэтоксисиланов при взаимодействии с этил- и диэтиламинами:**

1 — $ClCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5 + C_2H_5NH_2$; 2 — $ClCH_2SiCH_3(OC_2H_5)_2 + C_2H_5NH_2$; 3 — $ClCH_2Si(OC_2H_5)_3 + C_2H_5NH_2$; 4 — $ClCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5 + (C_2H_5)_2NH$; 5 — $ClCH_2SiCH_3(OC_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2NH$

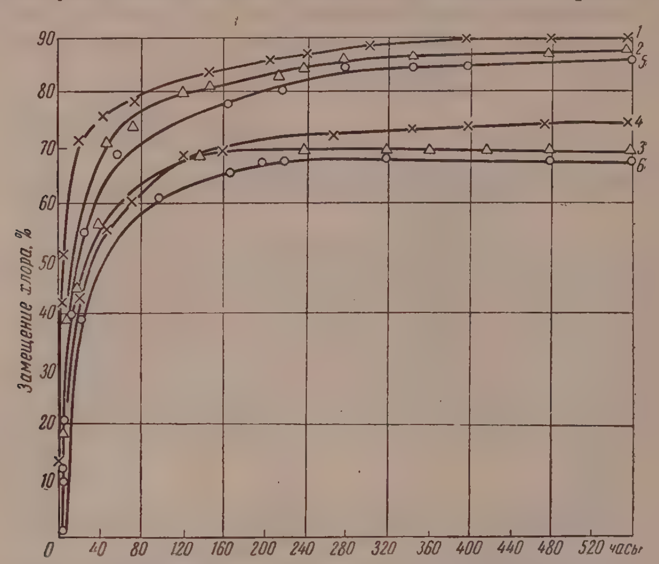



**Фиг. 2. Кривые замещения хлора у α-хлорметилэтоксисиланов при взаимодействии с анилином и этиланилином:**

1 — $C_6H_5NH_2 + ClCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5$; 2 — $C_6H_5NH_2 + ClCH_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$; 3 — $C_6H_5NH_2 + ClCH_2Si(OC_2N_5)_3$; 4 — $C_6H_5C_2H_5NH + ClCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5$; 5 — $C_6H_5C_2H_5NH + ClCH_2SiCH_3(OC_2H_5)_2$; 6 — $C_6H_5C_2H_5NH + ClCH_2Si(OC_2H_5)_3$

с большей степенью замещения протекает реакция замещения хлора в α-хлорметилэтоксисиланах при действии на них этаноламина и триметиламиноэтоксисилана. Так при действии этаноламина на α-хлорметилдиметилэтоксисилан при 20° замещение хлора за 560 час. достигает 90%, у α-хлорметилметилдиэтоксисилана — 88% и у α-хлорметилтриэтоксисилана — 69%. Триметиламиноэтоксисилан в тех же условиях реагирует соответственно на 75, 86, 5 и 68%. Реакция взаимодействия α-хлорметилэтоксисиланов с этаноламином и триметиламиноэтоксисиланом протекает с большей скоростью в первые 40 час.

Большую степень замещения хлора α-хлорметилэтоксисиланов при действии на них алифатических аминов по сравнению с ароматическими аминами следует отнести за счет большей основности первых. По легко-




Фиг. 3. Кривые замещения хлора у α-хлорметилэтоксисиланов при взаимодействии с этаноламином и триметиламиноэтоксисиланом:

*1* — $HOC_2H_4NH_2 + ClCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5$; *2* — $HOC_2H_4NH_2 + ClCH_2SiCH_3(OC_2H_5)_2$; *3* — $HOC_2H_4NH_2 + ClCH_2Si(OC_2H_5)_3$; *4* — $(CH_3)_3SiOC_2H_4NH_2 + ClCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5$; *5* — $(CH_3)_3SiOC_2H_4NH_2 + ClCH_2SiCH_3(OC_2H_5)_2$; *6* — $(CH_3)_3SiOC_2H_4NH_2 + ClCH_2Si(OC_2H_5)_3$

сти взаимодействия с α-хлорметилэтоксисиланами при 20° амины можно расположить в следующий ряд:

$$HOC_2H_4NH_2 > (CH_3)_3SiOC_2H_4NH_2 > C_2H_5NH_2 > (C_2H_5)_2NH > C_6H_5NH_2 > C_2H_5C_6H_5NH$$

Следует отметить, что у α-хлорметилэтоксисиланов хлор замещается легче и полнее с увеличением числа метильных групп у кремния.

В реакциях со всеми аминами, исследованными в данной работе, замещение хлора у α-хлорметилдиметилэтоксисилана шло легче и с большей полнотой, чем у α-хлорметилметилдиэтоксисилана, у последнего с большей полнотой, чем у α-хлорметилтриэтоксисилана. Высокую реакционную способность α-хлорметилметилдиэтоксисилана по сравнению с α-хлорметилметилдиэтоксисиланом и α-хлорметилтриэтоксисиланом по отношению к действию нуклеофильных реагентов можно объяснить влиянием положительного индукционного эффекта метильных групп.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы были использованы следующие исходные вещества: хлорметилдиметилэтоксисилан, т. кип. 131—132°; $n_D^{20}$ 1,4195; $d_4^{20}$ 0,9500; хлорметилметилдиэтоксисилан, т. кип. 160—163°; $n_D^{20}$ 1,4150; $d_4^{20}$ 1,002; хлорметилтриэтоксисилан, т. кип. 83° (21 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4145; $d_4^{20}$ 1,0484; триметиламиноэтоксисилан, т. кип. 134—135°; $n_D^{20}$ 1,4165; $d_4^{20}$ 0,8560; этаноламин, т. кип. 76—78° (11 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4520; $d_4^{20}$ 1,022; этиланилин, т.

кип. 202°; $d_4^{20}$ 0,9586; анилин, т. кип. 182—183°; $d_4^{20}$ 1,028; этиламин; диэтиламин.

**Получение этиламинометилдиметилэтоксисилана.** 35 *г* (0,21 *мол*) $ClCH_2(CH_3)_2SiOC_2H_5$ и 50 *г* (1,1 *мол*) $C_2H_5NH_2$ оставили стоять на 15 дней при 20°. Образовалось два слоя: верхний — легкий, подвижный и нижний — сиропообразный, тяжелый, содержащий хлор, легко титруемый $AgNO_3$. Верхний слой (43 *г*) отделили, разогнали и получили 24 *г* вещества с т. кип. 153,5—154,5° (751 *мм*): $n_D^{20}$ 1,4149; $d_4^{20}$ 0,8358; выход 65%; найдено *MR* 48,22; вычислено *MR* 48,52

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Найдено %: | C 50,79; 51,63; | H 11,71; 11,81; | Si 17,34; 17,38; | N 8,62; 8,65 |
| $C_7H_{19}SiON$. Вычислено %: | C 52,14; | H 11,80; | Si 17,39; | N 8,69 |

Найдено *M* 158
Вычислено *M* 161

Нижний слой (37 *г*) обработали сухим эфиром и получили 18,5 *г* солянокислого этиламина с содержанием хлора 42,5%; т. пл. 104—107°.

**Получение этиламинометилметилдиэтоксисилана.** Из 38 *г* (0,2 *мол*) $ClCH_2CH_3Si(OC_2H_5)_2$ и 50 *г* (1,1 *мол*) $C_2H_5NH_2$ аналогично получено 21 *г* этиламинометилметилдиэтоксисилана с т. кип. 180—181° (757 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4120; $d_4^{20}$ 0,8870; выход 56%; найдено *MR* 53,54; вычислено *MR* 53,94

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Найдено %: | C 50,45; 49,85; | H 10,98; 10,25; | Si 14,67; 14,55; | N 7,52; 7,53 |
| $C_8H_{21}SiNO_2$. Вычислено %: | C 50,27; | H 10,99; | Si 14,66; | N 7,33 |

Найдено *M* 186
Вычислено *M* 191

**Получение фениламинометилметилдиэтоксисилана.** Смесь 18,2 *г* (0,1 *мол*) $ClCH_2CH_3Si(OC_2H_5)_2$, 37 *г* (0,4 *мол*) анилина и 18 *г* абсолютного спирта оставили стоять при 20°. Через 15 дней отфильтровали 2,2 *г* $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$; найдено 27,4% Cl; вычислено для $C_6H_8ClN$ 27,4% Cl.

При разгонке фильтрата получили 3,3 *г* фениламинометилметилдиэтоксисилана с т. кип. 125—130° (5*мм*); $n_D^{20}$ 1,4990; $d_4^{20}$ 1,010; выход 13,5%.

**Определение реакционной способности хлора в α′-хлорметилэтоксисиланах в реакциях с аминами.** В колбочку емкостью 20 *мл*, с притертой пробкой и с пипеткой для отбора проб, помещали 3,05 *г* (0,02 *мол*) $ClCH_2(CH_3)_2Si(OC_2H_5)$, 0,9 *г* (0,02 *мол*) $C_2H_5NH_2$ и 10 *мл* спирта для растворения образующегося в процессе реакции солянокислого этиламина. Реакционную смесь, представлявшую собой однородный раствор, выдерживали при 20° и через определенные промежутки времени отбирали две параллельные пробы, в которых определяли содержание хлор-иона титрованием $AgNO_3$.

Все остальные опыты проводили по одной методике и в одинаковых условиях. Полученные результаты представлены на фиг. 1, 2, 3.

## ВЫВОДЫ

1. Амины реагируют с α-хлорметилэтоксисиланами при 20° с различной скоростью в зависимости от природы амина.

2. По реакционной способности исследованные амины можно расположить в следующий ряд:

$$HOC_2H_4NH_2 > (CH_3)_3SiOC_2H_4NH_2 > C_2H_5NH_2 >$$

$$> (C_2H_5)_2NH > C_6H_5NH_2 > (C_2H_5)(C_6H_5)NH$$

По скорости взаимодействия с аминами α-хлорметилэтоксисиланы можно расположить в такой ряд:

$$ClCH_2(CH_3)_2SiOC_2H_5 > ClCH_2CH_3Si(OC_2H_5)_2 > ClCH_2Si(OC_2H_5)_3$$

3. Получены два новых кремнеорганических амина: этиламинометилдиметилэтоксисилан и этиламинометилметилдиэтоксисилан.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
23.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Boge, H. Post, J. Organ. Chem. 17, 344 (1952).
2. К. А. Андрианов и Л. М. Макарова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 702.
3. К. А. Андрианов и М. А. Голубенко, Докл. АН СССР 104, 725 (1955).
4. J. Noll, J. Speier, B. F. Dauberf, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3867 (1951).
5. Англ. пат. 686068 (14, 1953); Chem. Abstrs. 48, 3385 a (1954).
6. К. А. Андрианов и Л. М. Волкова, Докл. АН СССР 98, 67 (1954).
7. P. D. George, J. R. Elliott, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3493 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*И. Н. НАЗАРОВ, Г. П. ВЕРХОЛЕТОВА и И. В. ТОРГОВ*

# СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

## СООБЩЕНИЕ 42. КОНДЕНСАЦИЯ 1-ВИНИЛ-9-МЕТИЛ-$\Delta^1$-6-ОКТАЛОНА С ХИНОНОМ

Ранее в нашей лаборатории была систематически исследована конденсация 1-винил-9-метил-$\Delta^1$-6-окталона (I) с различными $\alpha$, $\beta$-непредельными кетонами [1]. При этом были получены тетрациклические стероидные кетоны цис-цис-ряда так называемой «перевернутой структуры», т. е. имеющие кетогруппу в положении 15, а не 17, как у природных стероидов. В одном из сообщений [2] была кратко описана конденсация диенона (I) с хиноном, в результате которой получен тетрациклический трикетон (II):

CH$_3$ CH$_3$

(I) (II)

В развитии этих работ нами предпринята попытка синтеза D-гомостероидов с транс-сочетанием колец С и D и с соответствующим положением функциональных групп (в положении 3 и 17а). При этом в основу была положена конденсация циклических диенов с бензохиноном с последующим восстановлением двойной связи, изомеризацией и удалением лишней кетогруппы по схеме:

Последняя стадия могла быть успешно осуществлена лишь при избирательной защите кетогруппы в положении I, которая осуществлялась при помощи этиленгликоля, как это принято в ряду стероидных кетонов [3].

Вначале было решено проверить приведенную выше схему на модельном примере

Zn → CH₃ONa →

(III) (IV) (V)

CH₂OH | CH₂OH, H⁺ → NH₂NH₂, OH⁻ → H₂O, H⁺ →

(VI) (VII) (VIII)

Конденсацией винилциклогексена с хиноном был получен описанный ранее [4] син-цис-$\Delta^{2,9\,(14)}$-декагидрофенантрен-1,4-дион (III), при восстановлении которого цинком в уксусной кислоте образуется син-цис-$\Delta^{9\,(14)}$-додекагидрофенантрен-1,4-дион (IV). При изомеризации син-цис-диона (IV) метилатом натрия был получен анти-транс-$\Delta^{9\,(14)}$-додекагидрофенантрен-1,4-дион (V), строение которого доказано Уокером [5]. Нагревание анти-транс-диона (V) с этиленгликолем, в присутствии *p*-толуолсульфокислоты, привело с выходом 40% к образованию кристаллического моноэтиленкеталя (VI). Следует отметить, что реакция этиленгликоля с син-цис-дионом (IV) в тех же условиях приводит к получению трудноразделимой смеси, из которой был выделен изомер кеталя (VI) с очень низким выходом.

Кеталь (VI) восстановлением по Кижнеру, с последующим гидролизом смесью соляной и уксусной кислот был превращен в кристаллический анти-транс-$\Delta^{9\,(14)}$-додекагидрофенантрен-1-он (VIII). Наряду с ним выделен жидкий изомер, охарактеризованный 2,4-динитрофенилгидразоном и отличающийся, по-видимому, положением двойной связи. Образование этого изомерного кетона можно объяснить частичным сдвигом двойной связи при гидролизе кеталя (VII) в солянокислой среде. Строение кетона (VIII) было доказано следующим путем:

O; CH₃MgJ →; CH₃ OH; KHSO₄ →; CH₃; Pd/C →; CH₃

(VIII) (IX) (X)

При действии магнийийодметила на смесь изомеров кетона (VIII) была получена смесь карбинолов (IX), которая при дегидратации и последующем дегидрировании дала известный 1-метилфенантрен.

Установив возможность селективной защиты 1-кетогруппы в 1,4-дикетонах типа (V), мы решили использовать этот метод на примере тетрациклических соединений. Было установлено, что описанная ранее [2] конденсация диенона (I) с хиноном протекает лучше в уксусной кислоте при комнатной температуре. При этом в результате эндоприсоеди-

нения образуются два изомерных аддукта (IIa) и (IIb) с выходом 41 и 3% соответственно.

(II-a) (II-b)

Рассмотрение пространственной модели диенона (I) показало, что он может существовать в двух конформациях, для одной из которых подход молекулы хинона пространственно выгоднее со стороны метильной группы, для другой — с противоположной стороны. Поэтому выбор конфигурации между соединениями (IIa) и (IIb) делается пока условно.

Восстановление триона (IIa) цинком в уксусной кислоте дало с выходом 70% тетрациклический трикетон (XIa), а аналогичное восстановление триона (IIb) привело к изомерному трикетону (XIb)

(XI-a) (XI-b)

Следующим этапом синтеза была изомеризация цис-трикетона (XI), для чего применялся наиболее доступный α-изомер (XIa). В данном случае эта реакция протекает сложно и сопровождается значительным осмолением. Во всех опытах по изомеризации трикетона (XIa) были выделены не один, а три изомера (XII), (XIII) и (XIV), причем их соотношения были различными при щелочной или кислой изомеризации. Наилучшие результаты получены при изомеризации над окисью алюминия, содержащей 2% едкого кали; выход основного изомера (XII) с т. пл. 182—183° при этом составил 33—35%. Наряду с ним было выделено 5—10% изомера (XIII) с т. пл. 165—165,5° и 0,5—3,5% изомера (XIV) с т. пл. 202—203°. При кипячении триона (XIa) с уксусной кислотой также были выделены все три изомера, но их соотношения были обратными: больше всего (13%) получено изомера (XIV) и значительно меньше (6 и 2,5%) изомеров (XIII) и (XII):

(XII) (XIII) (XIV)

По аналогии с изомеризацией дикетона (IV) можно предположить, что трион (XII) имеет анти-транс-конфигурацию, как наиболее устойчивую, т. е. в этом случае происходит обращение асимметрического центра при $C_{14}$. Что касается двух других изомеров, то их образование является, следовательно, результатом обращения при $C_{13}$ или одновременно при $C_{13}$ и $C_{14}$. Трудно предположить, что причиной изомеризации является сдвиг двойной связи, так как в щелочных условиях, где образуются все три изомера, такой сдвиг до сих пор не наблюдался.

Дальнейшей задачей синтеза явилась защита 17а-кетогруппы и удаление 15-кетогруппы. При нагревании транс-триона (XII) с избытком этиленкеталя метилэтилкетона удалось выделить с выходом 30—35% только соответствующий триэтиленкеталь (XV). В тех же условиях, а также при действии рассчитанного количества этиленгликоля из цис-триона (XIa) были получены два продукта: упомянутый трикеталь (XV) и диэтиленкеталь (XVI) с выходом 3 и 15% соответственно.

Гидролиз трикеталя (XV) дал исходный транс-трикетон (XII). Получение одного и того же трикеталя (XV) как из триона (XII), так и из триона (XIa) говорит за то, что во втором случае происходит изомеризация. Гидролиз дикеталя (XVI) приводит также не к исходному триону (XIa), а к изомерному транс-трикетону (XIII). Следовательно, при получении этиленкеталей из триона (XIa) (в кислых условиях) происходит изомеризация в двух направлениях как по $C_{14}$, так и по $C_{13}$, что было отмечено выше.

Попытка восстановления дикеталя (XVI), по Кижнеру, с последующим гидролизом не привела к ожидаемым результатам; при этом были выделены лишь трион (XIII) — 32% и трион (XII) — 3%. Этот факт подтверждает выбранное нами пространственное строение для триона (XIII) как син-транс-изомера, так как именно в этом случае, как показывают модели, наблюдается пространственное затруднение 15-кетогруппы, что не имеет места у анти-транс-изомера (XII) и анти-цис-изомера (XIV). Таким образом, селективная защита кетогруппы в тетрациклических

кетонах типа (XII) с транс-расположением колец C и D практически не осуществляется, а в случае цис-кетонов типа (XIa) она протекает сложно и сопровождается изомеризацией.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Конденсация 1-винил-$\Delta^1$-1-циклогексена с хиноном.** К раствору 10 *г* винилциклогексена (т. кип. 145—146°; $n_D^{20}$ 1,4945) [6] в 50 *мл* метанола прибавили при перемешивании в течение $^1/_2$ час. при комнатной температуре 6 *г* (60% от теор.) свежевозогнанного хинона. Смесь перемешивали еще $^1/_2$ часа и затем оставили стоять в течение 4 час. К концу этого времени было заметно образование кристаллов. Содержимое колбы разбавили 5 *мл* воды, охладили до —5°, выпавшие кристаллы отделили и промыли петролейным эфиром. Получено 10,3 *г* (86%, считая на взятый хинон) дикетона (III) в виде крупных кристаллов палевого цвета с т. пл. 85—86,5° [4,7].

**Восстановление дикетона (III).** В раствор 13 *г* дикетона (III) в 600 *мл* ледяной уксусной кислоты вносили при перемешивании в течение 5 мин. 13 *г* цинковой пыли. Смесь перемешивали еще 10 мин., фильтровали и промывали осадок два раза ацетоном. После удаления уксусной кислоты и ацетона в слабом вакууме кристаллический остаток экстрагировали кипящим петролейным эфиром. Из экстракта при охлаждении выпало 8,6 *г* бесцветных кристаллов син-цис-дикетона (IV) с т. пл. 79,5—80° [4]. Из маточного раствора после упаривания в вакууме выделено еще 1,5 *г* диона (IV) с т. пл. 79,5—80°. Общий выход составил 77% от теорет.

**Изомеризация син-цис-дикетона (IV).** В раствор 1 *г* диона (IV) в 10 *мл* абсолютного метанола в атмосфере азота прибавляли по каплям раствор метилата натрия (0,1 *г* натрия в 10 *мл* абсолютного метанола). После стояния в течение суток раствор подкислили раствором уксусной кислотой в метаноле, разбавили водой и экстрагировали эфиром. Из экстракта после удаления эфира в вакууме и кристаллизации продукта из смеси петролейного эфира и бензола (1 : 1) выделено 0,45 *г* анти-транс-дикетона (V) в виде крупных кристаллов с т. пл. 140—141° [4]. Из маточного раствора после упаривания и кристаллизации из метанола получено еще 0,25 *г* дикетона (VI) с т. пл. 136—137°; выход 70% от теорет.

Найдено %: C 76,85; 77,0; H 8,15; 8,25
$C_{14}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 77,0 ; H 8,3

**Получение этиленкеталя (VI).** Смесь 0,9 *г* диона (V), 30 *мл* сухого бензола, 0,33 *г* этиленгликоля и 10 *мг* *p*-толуолсульфокислоты кипятили 5,5 час. с отгонкой смеси бензола и воды и периодическим добавлением сухого бензола до первоначального объема. Продукт нейтрализовали спиртовым раствором едкого кали, промыли водой и высушили сернокислым натрием. После отгонки бензола в вакууме оставшуюся густую жидкость растворили при нагревании в 4—5 *мл* петролейного эфира. Выпавшие при охлаждении кристаллы отделили и промыли петролейным эфиром. Получено 0,4 *г* этиленкеталя (VI) в виде крупных игольчатых кристаллов с т. пл. 124,5—125° (из петролейного эфира)

Найдено %: C 73,1; 73,2; H 8,4; 8,5
$C_{16}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 73,1; H 8,45

Из маточного раствора было выделено еще 30 *мг* кеталя (VI) с т. пл. 116—118° и 6 *мг* исходного дикетона (V) с т. пл. 137,5—138° (проба смешения). Выход кеталя (VI) 40%.

**Получение этиленкеталя из дикетона** (IV). Смесь 3 *г* диона (IV), 50 *мл* сухого бензола, 0,95 *г* этиленгликоля и 30 *мг* *p*-толуолсульфокислоты кипятили 4 часа и обработали, как в предыдущем опыте. Продукт реакции кристаллизовался с трудом. Только при охлаждении до —70° удалось

выделить 1,6 *г* полутвердой массы, из которой многократной кристаллизацией из петролейного эфира получено 138 *мг* этиленкеталя с т. пл. 140—141°

Найдено %: C 73,2; 73,2; H 8,4; 8,5
$C_{16}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 73,1; H 8,45

Кроме того, получено 60 *мг* кристаллического вещества с т. пл. 100,5—101°, оказавшегося изомером диона (IV)

Найдено %: C 77,3; 77,4; H 8,4; 8,4
$C_{14}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 77,0; H 8,3

**Восстановление этиленкеталя (VI).** Смесь 2 *г* кеталя (VI), 5 *мл* диоксана, 1,2 *мл* гидразингидрата и 5 *мл* диэтиленгликоля нагревали несколько минут на водяной бане, добавили раствор диэтиленгликолята натрия (из 1,4 *г* натрия в 25 *мл* диэтиленгликоля), и реакционную массу постепенно нагревали в токе азота до 205—210° в течение 2 час. Эту температуру поддерживали 7 час., причем вода и легкокипящие вещества отгонялись. По окончании нагревания продукт реакции и дистиллат разбавили водой и экстрагировали эфиром. После отгонки эфира к остатку добавили 10 *мл* уксусной кислоты, 2 *мл* 20%-ной соляной кислоты и смесь нагревали 3 часа при 100°. Уксусную кислоту отогнали в вакууме, остаток разбавили водой и экстрагировали эфиром. После удаления растворителя и перегонки получено 1 *г* густой светло-желтой жидкости с т. кип. 158—162° (2 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5340, из которой при разбавлении 1 *мл* петролейного эфира и охлаждении до —70° удалось выделить 200 *мг* кетона (VIII) с т. пл. 99—99,5°

Найдено %: C 81,9; 82,1; H 9,65; 9,74
$C_{14}H_{20}O$. Вычислено %: C 82,35; H 9,80

2,4-Динитрофенилгидразон — золотисто-желтые иглы с т. пл. 231° (из спирта — этилацетата)

Найдено %: N 14,9; 14,8
$C_{20}H_{24}N_4O_4$. Вычислено %: N 14,6

При обработке маточного раствора 2,4-динитрофенилгидразином была получена смесь динитрофенилгидразонов. Многократной кристаллизацией из этой смеси, помимо вышеописанного динитрофенилгидразона кетона (VIII), был выделен другой динитрофенилгидразон с т. пл. 218—219° (из спирта-этилацетата)

Найдено %: C 62,3; 63,2; H 6,25; 6,3; N 14,9
$C_{20}H_{24}N_4O_4$. Вычислено %: C 62,5; H 6,3; N 14,6

Оба динитрофенилгидразона дают резкую депрессию температуры плавления при пробе смешения.

**Превращение кетона (VIII) в 1-метилфенантрен.** К раствору магниййодметила (из 0,24 *г* магния, 1,4 *г* йодистого метила и 8 *мл* абсолютного эфира) прибавили при перемешивании раствор 0,85 *г* смеси изомеров кетона (VIII), полученных в предыдущем опыте [т. кип. 158—162° (2 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5340] в 3 *мл* абсолютного эфира. Реакционную массу перемешивали 3,5 часа при 20°, оставили на ночь и на другой день кипятили 5 час. После охлаждения продукт обработали льдом, затем 10%-ной серной кислотой, экстрагировали эфиром, промыли раствором гипосульфита, водой и высушили сернокислым натрием. После отгонки эфира получен 1 *г* неочищенного карбинола (IX), который подвергнут дегидратации. Для этого его смешали с 0,5 *г* порошкообразного бисульфата калия и нагревали 30 мин. в вакууме 50 *мм* при 120—130°. Реакционную смесь экстрагировали эфиром и после удаления растворителя получили 0,8 *г* густой

светло-желтой жидкости ($n_D^{20}$ 1,5460), представляющей собой смесь углеводородов (X).

Эту смесь растворили в 10 *мл* сухого бензола, прибавили 0,5 *г* 10%-ного палладированного угля и нагревали в пробирочном автоклаве при 345—350° в течение 6,5 час. в атмосфере азота (начальное давление азота 5 *атм*). Слабо флюоресцирующий бензольный раствор фильтровали, и бензол отгоняли на водяной бане. Кристаллизацией остатка из петролейного эфира при —10° было выделено 325 *мг* 1-метилфенантрена с т. пл. 115—116°; его пикрат плавился при 134—134,5° [8—10].

**Конденсация 1-винил-9-метил-Δ¹-6-окталона (I) с хиноном.** К перемешиваемому раствору 3,2 *г* диенона (I) в 32 *мл* ледяной уксусной кислоты прибавили в атмосфере азота 1,6 *г* свежевозогнанного хинона (на 12% меньше теор.). Раствор перемешивали 6 час. при 20°, а затем оставили стоять при 0° на 20 час. Выпавшие кристаллы отделили и промыли холодным метанолом. Получено 0,75 *г* тетрациклического трикетона (IIa) с т. пл. 184—185°. Из фильтрата после удаления в вакууме уксусной кислоты и разбавлении остатка 7—8 *мл* метанола было получено еще 1,05 *г* кристаллов триона (II a) с т. пл. 180—183°. Чистый трион (IIa) представляет собой мелкие кристаллы кремового цвета (из спирта) или желтоватые чешуйки (из смеси бензола и петролейного эфира) с т. пл. 187—188° (в запаянном капилляре); выход 41% на взятый хинон

Найдено %: C 76,2; 76,5; H 7,5; 7,6
$C_{19}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 76,5; H 7,4

Из маточного раствора при охлаждении до —70° выпали кристаллы не вошедшего в реакцию хинона (0,1 *г* с т. пл. 101—106°), которые были отделены. После отгонки растворителя в вакууме густой смолистый остаток был разбавлен 3 *мл* смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 1), причем выделилось 0,5 *г* полукристаллической массы, кристаллизацией которой из метанола получено 0,13 *г* изомерного триона (IIb) в виде желтых кристаллов с т. пл. 149—150°. Выход 3%, считая на взятый хинон

Найдено %: C 76,1; 76,2; H 7,5; 7,4
$C_{19}H_{22}O_3$ Вычислено %: C 76,5; H 7,4

**Восстановление трикетона (IIa).** К раствору 0,6 *г* триона (IIa) в 27 *мл* уксусной кислоты прибавили 0,6 *г* цинковой пыли, смесь перемешивали 15 мин., фильтровали и промывали осадок ацетоном. Из фильтрата отогнали в вакууме растворитель, и остаток экстрагировали горячим бензолом. Бензольный раствор упарили в вакууме, и остаток кристаллизовали из метанола. Получено 0,43 *г* (71%) трикетона (XIa) в виде игл с т. пл. 203—204°

Найдено %: C 75,7; 75,55; H 8,0; 8,1
$C_{19}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 76,0; H 8,05

**Восстановление трикетона (IIb).** При аналогичном восстановлении 300 *мг* трикетона (IIb) получено 110 *мг* триона (XIb), который после трехкратной кристаллизации из метанола плавился при 144—144,5°

Найдено %: C 75,9; 75,5; H 7,5; 7,5
$C_{19}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 76,0; H 8,05

**Изомеризация трикетона** (XIa). 1. Раствор 200 *мл* триона (XIa) с т. пл. 203—204° в 7 *мл* бензола залили в колонку с щелочной окисью алюминия (10—12 *мл* содержание KOH — 2%), смоченную петролейным эфиром, и оставили стоять 3,5 часа в атмосфере азота. После вымывания продукта диоксаном и удаления растворителя получено густое желтое масло, которое при растирании с петролейным эфиром закристаллизова-

лось. Кристаллизацией из метанола получено 60 *мг* тетрациклического трикетона (XII). Чистый трион (XII) плавится при 182—183° (из метанола)

Найдено %: C 75,4; 75,15, H 8,0; 8,0
$C_{19}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 76,0; H 8,05

Из маточного раствора при стоянии при —10° получено дополнительно 10 *мг* триона (XII) с т. пл. 170—174° и 35 *мг* с т. пл. 145—155°. Кристаллизацией этой смеси удалось выделить 10 *мг* трикетона (XIII) и 3 *мг* трикетона (XIV).

Чистый трион (XIII) плавится при 165—165,5° (из метанола)

Найдено %: C 76,0; 75,8; H 8,1; 8,0
$C_{19}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 76,0; H 8,05

Чистый трион (XIV) имеет т. пл. 202—203° (из метанола)

Найдено %: C 75,3; 75,25; H 8,1; 8,1
$C_{19}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 76,0; H 8,05

Проба смешения триона (XIV) с исходным трионом (XIa) дала резкую депрессию.

2. К раствору 200 *мг* триона (XIa) в 30 *мл* смеси метанола и диоксана (3 : 1) добавили при перемешивании в атмосфере азота раствор метилата натрия (20 *мг* натрия в 10 *мл* метанола). После 3-часового стояния раствор подкислили уксусной кислотой, разбавили водой и экстрагировали эфиром. После отгонки эфира в вакууме в остатке были получены кристаллы, смешанные со смолой. Кристаллы отделили от нерастворимой смолы экстрагированием 3 *мл* горячей смеси петролейного эфира и бензола (1 : 3). При концентрировании экстракта и добавлении 4—5 капель метанола было выделено 10 *мг* кристаллов с т. пл.140—157°. Кристаллизацией из их метанола получено 40 *мг* описанного выше анти-транс-трикетона (XII) с т. пл. 177—178°. Из фильтрата было выделено 10 *мг* изомера (XIII) с т. пл. 162—163° и 4 *мг* изомера (XIV) с т. пл. 200—201°.

3. Раствор 200 *мг* трикетона (XIa) в 15 *мл* уксусной кислоты кипятили 4 часа в атмосфере азота. После отгонки уксусной кислоты в вакууме и кристаллизации остатка из 1 *мл* метанола получено 60 *мг* трикетона (XIV) с т. пл. 202—203°, не давшего депрессии с описанным выше образцом. Из маточного раствора было выделено еще 4 *мг* трикетона (XIV) с т. пл. 183—190°, 13 *мг* трикетона (XIII) с т. пл. 163,5—164° и 5 *мг* трикетона (XII) с т. пл. 176—177°. Полученные изомеры не дали депрессии температуры плавления с описанными выше образцами.

**Получение триэтиленкеталя (XV).** Смесь 140 *мг* трикетона (XII), 6 *мл* этиленкеталя метилэтилкетона и 4 *мг* *p*-толуолсульфокислоты кипятили с обратным холодильником в атмосфере азота 11 час. Раствор разбавили бензолом, промыли 5%-ным раствором бикарбоната натрия, водой и сушили сернокислым натрием. После отгонки бензола и избытка кеталя метилэтилкетона в вакууме и кристаллизации остатка из петролейного эфира получено 130 *мг* кристаллов с т. пл. 152—158°. Дальнейшей кристаллизацией из метанола с добавкой капли пиридина было выделено 41 *мг* триэтиленкеталя (XV) с т. пл. 178—179°

Найдено %: C 69,5; 69,6; H 8,6; 8,4
$C_{25}H_{36}O_6$. Вычислено %: C 69,4; H 8,4

Проба смешения с исходным трионом дает резкую депрессию.

**Гидролиз триэтиленкеталя (XV).** Смесь 51 *мг* трикеталя (XV), 4,5 *мл* ледяной уксусной кислоты и 0,5 *мл* воды нагревали при 100° в течение 1,5 часа в атмосфере азота. Уксусную кислоту отогнали в вакууме, остаток разбавили водой и отделили выпавшие кристаллы. Получено 26 *мг* трикетона (XII) с т. пл. 173—174°, не давшего депрессии с заведомым образцом.

**Получение диэтиленкеталя (XVI).** 1. Смесь 500 *мг* трикетона (XIa), 10 *мл* этиленкеталя метилэтилкетона и 8 *мг* *p*-толуолсульфокислоты ки-

пятили с обратным холодильником в атмосфере азота 11 час. Раствор разбавили бензолом, промыли 5%-ным раствором бикарбоната натрия, водой и сушили сернокислым натрием. После отгонки бензола и избытка кеталя метилэтилкетона в вакууме и кристаллизации остатка из 1 *мл* метанола получено 250 *мл* кристаллов с т. пл. 161—177°. Дробной кристаллизацией из метанола с добавкой капли пиридина выделено 94 *мг* диэтиленкеталя (XVI) с т. пл. 198—199°

Найдено %: C 71,25; 71,35; H 8,5; 8,4
$C_{23}H_{32}O_5$. Вычислено %: C 71,1; H 8,3

Из маточного раствора получено также 20 *мг* триэтиленкеталя (XV) с т. пл. 179—180°, не давшего депрессии с описанным выше образцом.

2. Смесь 200 *мг* трикетона (XIa), 100 *мг* этиленгликоля, 4 *мг* *p*-толуолсульфокислоты и 8 *мл* сухого бензола кипятили 10 час. в атмосфере азота с медленной отгонкой бензола и воды. Время от времени прибавляли сухой бензол до первоначального объема. Продукт реакции разбавили бензолом, промыли раствором бикарбоната натрия, водой и высушили сернокислым натрием. После отгонки бензола в вакууме и кристаллизации остатка из метанола получено 150 *мг* кристаллов с т. пл. 154—163°. Дробной кристаллизацией из метанола был выделен 21 *мг* диэтиленкеталя (XVI) с т. пл. 198—199°, не давшего депрессии с предыдущим образцом.

**Гидролиз диэтиленкеталя (XVI).** Гидролиз 25 *мг* диэтиленкеталя (XVI) проводился в условиях, описанных для кеталя (XV). В результате выделено 10 *мг* трикетона (XIII) с т. пл. 162—163°, не давшего депрессии с заведомым образцом.

**Попытка восстановления диэтиленкеталя (XVI) по Кижнеру.** Смесь 210 *мг* дикеталя (XVI), 2 *мл* диоксана, 0,2 *мл* гидразингидрата и 1 *мл* диэтиленгликоля нагревали несколько минут на водяной бане и затем добавили раствор диэтиленгликоля натрия (из 200 *мг* натрия и 4 *мл* диэтиленгликоля). Реакционную массу нагревали в токе азота до 205—210° в течение 2 час. и поддерживали эту температуру 4 часа. Продукт реакции разбавили водой и тщательно экстрагировали эфиром и бензолом. Экстракт промыли 10%ным-раствором соляной кислоты, водой и высушили сернокислым натрием. После отгонки растворителя кристаллический остаток (270 *мг*) растворили в 20 *мл* 90%-ной уксусной кислоты и нагревали при 100° в атмосфере азота 2 часа. Уксусную кислоту отогнали в вакууме, остаток разбавили 4—5 *мл* воды, нейтрализовали содой, экстрагировали бензолом, экстракт промыли водой и высушили сернокислым натрием. После отгонки бензола полукристаллический остаток промыли горячим петролейным эфиром и оставшиеся кристаллы (105 *мг*, т. пл. 138—150°) кристаллизовали из этилацетата. Получено 55 *мг* трикетона (XIII) с т. пл. 164—165°. Проба смешения его с предыдущими образцами депрессии температуры плавления не дала. Из маточного раствора после длительного стояния выделено 4 *мг* триона (XII) с т. пл. 175—176°, не давшего депрессии с описанными выше образцами.

Попытка восстановления дикеталя (XVI), по Кижнеру, в более жестких [11] условиях (безводный гидразингидрат, нагревание при 215—220° в течение 15 час.) также не дала положительных результатов. При гидролизе были получены трионы (XIII) и (XII) со значительно меньшими выходами.

## ВЫВОДЫ

1. Осуществлена диеновая конденсация 1-винил-9-метил- $\Delta^1$-6-окталона (I) с бензохиноном и исследованы превращения (восстановление, изомеризация, образование этиленкеталей) образующихся при этом изомерных аддуктов (IIa ) и (IIb).

2. Аналогичные превращения исследованы также на примере аддукта 1-винил-$\Delta^1$-циклогексена с бензохиноном и осуществлен переход от этого аддукта (III) к анти-транс-$\Delta^{9(14)}$-додекагидрофенантрен-1-ону (VIII).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.IV.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и Л. Д. Бергельсон, Ж. общ. химии 20, 648 (1950); И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Л. И. Шмонина и Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1949, 439; И. Н. Назаров и И. В. Торгов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 901; И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Г. П. Верхолетова и И. В. Торгов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 920; И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, И. В. Торгов, И. И. Зарецкая и С. Н. Ананченко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 229.
2. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Г. П. Верхолетова и И. В. Торгов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 920.
3. H. L. Herzog, M. A. Jevnik, M. E. Tully, E. B. Hershberg, J. Amer. Chem. Soc. 75, 4425 (1953); J. M. Constantin, A. C. Haven, L. H. Sarett, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1716 (1953); H. J. Dauben, B. Löken, H. G. Ringold, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1359 (1954).
4. P. A. Robins, J. Walker, J. Chem. Soc. 1952, 642.
5. P. A. Robins, J. Walker, J. Chem. Soc. 1954, 3960.
6. И. Н. Назаров и Т. Д. Нагибина, Ж. общ. химии 18, 1090 (1948).
7. J. W. Cook, C. A. Lawrence, J. Chem. Soc. 1938, 58.
8. R. D. Haworth, J. Chem. Soc. 1932, 1125.
9. Я. И. Денисенко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1944, 337.
10. R. Pschorr, Ber. 39, 3111 (1906).
11. D. H. R. Barton, D. A. J. Ives, B. R. Thomas, J. Chem. Soc. 1955, 2056.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

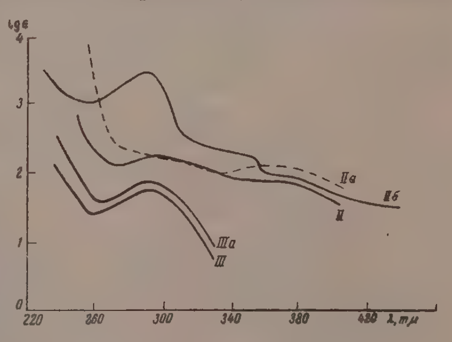
*И. Н. НАЗАРОВ и И. А. ГУРВИЧ*

# СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

## СООБЩЕНИЕ 43. ПОЛНЫЙ СИНТЕЗ *d,l*-18-НОР-D-ГОМО-$\Delta^{9(11)}$-АНДРОСТЕН-3,17а-ДИОЛА

Известно, что D-гомостероиды первоначально были получены как продукты превращения природных стероидов путем расширения пятичленного кольца D. В настоящее время осуществлен полный синтез некоторых D-гомостероидов и переход от них к природным гормонам путем сужения шестичленного кольца D [1—3]. Физиологическая активность D-гомостероидов, близкая к активности природных гормонов, делает целесообразным непосредственное их изучение с целью установления связи между строением и физиологической активностью. Представляет также интерес синтез стероидов без ангулярных групп, так как отсутствие последних обычно не влечет за собой потери физиологической активности, а в ряде случаев вызывает ее увеличение, что особенно относится к 19-норстероидам [4, 5]. Недавно были также синтезированы изображенные ниже 18-нор-D-гомоандростендион и его производные, показавшие андрогенную активность [3, 6]

В течение ряда лет в нашей лаборатории ведутся работы по синтезу полициклических соединений, родственных стероидам. Для этих синтезов была широко использована конденсация различных бициклических диенов с α,β-непредельными кетонами [7], которая приводит к образованию тетрациклических аддуктов с карбонильной группой при $C_{15}$ (стероидные кетоны с перевернутым кольцом D). В настоящей работе мы осуществили методом диеновой конденсации полный синтез диацетата $\Delta^{9(11)}$-18-нор-D-гомоандростен-3,17а-диола (VIII), который должен иметь пространственную конфигурацию, соответствующую природным гормонам.



УФ-спектры поглощения

Этот синтез был проведен на основе транс-1-винил-6-кето-9-метил-$\Delta^1$-окталина (I), полученного нами раньше по следующей схеме [8, 9]:

(I)

Конденсацией диенона (I) с хиноном при низкой температуре получена в результате эндо-присоединения смесь аддуктов (II) и (IIa) в соотношении 3 : 1 с общим выходом ~60%:

(II)

(IIa)

На основании модельного рассмотрения реакции следует считать, что преобладающий изомер имеет эндо-конфигурацию (II), так как при его образовании хинон подходит к диенону (I) с менее экранированной стороны, противоположной от аксиальной ангулярной метильной группы. Таким образом, главный изомер (II) должен иметь пространственное строение, которое отличается от природных стероидов только цис-сочленением колец C и D (конфигурацией при $C_{14}$). Пространственное строение изомера (IIa) отличается от природных стероидов конфигурацией при двух асимметрических центрах $C_8$ и $C_{13}$.

Синтез диацетата *d,l*-18-нор-D-гомо-$\Delta^{9(11)}$-андростен-3,17a-диола (VIII), исходя из аддукта (II), был осуществлен по следующей схеме:

(II) (III) (IV)

Аддукты (II) и (IIa) гладко восстанавливаются цинком в уксусной кислоте до трикетонов (III) и (IIIa) с насыщенным кольцом D.

(V) R=H (VII) (VIII)

(VI) R=$CH_3CO$

Изомеризация этих трикетонов на щелочной окиси алюминия идет гладко, и при этом в каждом случае образуется только по одному трикетону (IV) и (IVa) с транс-сочленением колец A—B и C—D, которым должна отвечать наиболее устойчивая транс-анти-транс-конфигурация.

Наличие в трикетонах (III) и (IIIa) двух кетогрупп в $\alpha$-положении к ангулярным водородам делает возможной изомеризацию при двух асимметрических центрах $C_{13}$ и $C_{14}$. В общем случае из каждого трикетона возможно образование трех изомеров, так как изомеризация может происходить отдельно при каждом из асимметрических центров и одновременно по обоим центрам.

(III) (IV)

Однако ввиду меньшей устойчивости двух последних кетонов с син-транс- и анти-цис-конфигурацией они в условиях щелочной изомеризации, по-видимому, не образуются.

При восстановлении трикетона (IV) скелетным никелем в спирте или платиной в уксусной кислоте образуется с выходом ~30% кетодиол (V), который гладко ацетилируется с образованием соответственного диацетата (VI). Кроме кетодиола (V) в этой реакции, по-видимому, образуются смеси изомерных триолов. В случае применения платины не исключено также частичное восстановление двойной связи. Строение кетодиола (V) принято на основании того, что в трикетоне (VI) наименее затрудненными и близкими по реакционной способности являются кетогруппы в положении 3 и 17а, которые должны гидрироваться в первую очередь.

Вследствие пространственных затруднений кетогруппа при $C_{15}$ менее реакционноспособна, она не вступает в реакцию с уксуснокислым семикарбазидом при комнатной температуре. Последнее обстоятельство побудило нас выбрать для удаления этой группы не восстановление, по Кижнеру, а гидрогенолиз тиокеталя (VII), полученного взаимодействием диацетата кетодиола (VI) с тиогликолем. В результате гидрогенолиза тиокеталя (VII) при помощи скелетного никеля в спирте, с выходом ~75%, был получен диацетат (VIII). Общими трудностями этой схемы является наличие в аддукте (II) трех кетогрупп, довольно близких по реакционной способности, и возможность образования пространственных изомеров на стадии (IV) → (V). Частной трудностью явилась также значительная неустойчивость аддуктов (II) и (IIa), которая осложняла их разделение и отделение от других изомерных веществ, образующихся в диеновом синтезе. Одно из них (IIб), по составу отвечающее аддукту, ярко окрашено, имеет

более высокую температуру плавления и не восстанавливается цинком в уксусной кислоте; его УФ-спектр резко отличается от спектров изомерных аддуктов (II) и (IIa) и походит на спектр фенолов. Это вещество, очевидно, имеет ароматическое кольцо D и образуется из аддукта (II) при кипячении его в уксусной кислоте. Подобным образом аддукт (IIa) превращается в ароматическое соединение (IIв).

(II) → (IIб) (IIa) → (IIв)

Под влиянием дневного света аддукты (II) и (IIa) превращаются в высокоплавкие бесцветные вещества (II г) и (II д), строение которых не установлено.

При гидрировании аддуктов (II) и (IIa) с Pd-катализатором в диоксане образуются описанные выше кетоны (III) и (IIIa), однако часть исходных веществ при этом осмоляется. При гидрировании аддукта (II) с окисью платины в спирте выделен дикетоспирт (IX). Так как кетоны (III) и (IIIa) в этих условиях не гидрируются, следует предположить, что в этом случае вслед за восстановлением двойной связи по механизму 1,4-присоединения происходит гидрирование промежуточной энольной формы

(II) → [ ] → (IX)

Подобное гидрирование неоднократно наблюдалось нами на примере других α,β-непредельных кетонов и кетосульфонов [8; 10]. Гидрирование трикетонов (II) и (III) с платиной в уксусной кислоте дает сложные смеси изомеров.

При попытках селективного восстановления трикетона (III) натрийборгидридом был выделен в виде диацетата кетодиол, изомерный (V). Эта реакция, так же как гидрирование в присутствии скелетного Ni-катализатора, осложняется частичной изомеризацией трикетона (III), весьма чувствительного к действию следов щелочей и кислот. При исчерпывающем восстановлении трикетонов (III) при помощи $NaBH_4$ или $LiAlH_4$ получен с выходом 50% триол (X). Этот триол был выделен также при восстановлении трикетона (III) литием в жидком аммиаке. При восстановлении трикетона (IIIa) $LiAlH_4$ получен триол (Xa). При ацетилировании этих триолов с выходом 60 и 40% получены соответствующие диацетаты (XI) и (XIa). Из триола (X) был также получен триацетат (XII).

В триолах (X) и (Xa) гидроксильные группы при $C_{15}$, по-видимому, являются аксиальными, вследствие их образования из пространственно затрудненных кетогрупп. Спиртовая группа при $C_3$ должна быть экваториальной.

При окислении диацетата (XI) хромовым ангидридом в уксусной кислоте выделен дикетон (XIII), строение которого подтверждено УФ-спектром. Транс-транс-трикетон (IV) с трудом восстанавливается $LiAlH_4$ в смеси эфира и диоксана, видимо вследствие плохой растворимости, при этом был получен триол (XIVa), выделенный в виде триацетата (XVa).

(X) (XI) (XIII)

(Xa) (XIa) (XII)

При восстановлении трикетона (IV) литием в жидком аммиаке с выходом ~30% был получен изомерный триол (XIV), выделенный также в виде триацетата (XV). При восстановлении трикетона (IV) избытком $NaBH_4$ получена смесь спиртов, из которой после ацетилирования были выделены триацетаты (XIV) и (XIVa).

(IV) (XIVa) (XIV)

Соединения (XIV) и (XIVa) отличаются, по-видимому, пространственным расположением оксигрупп при $C_{15}$, так как известно, что при восстановлении пространственно-экранированных кетогрупп $LiAlH_4$ и $NaBH_4$ образуются преимущественно аксиальные спиртовые группы, а в случае восстановления литием в жидком аммиаке гидроксильная группа при $C_{15}$ должна занимать экваториальное положение.

Предварительные испытания соединений (XV), (VIII), (VI) показали, что они обладают андрогенной активностью. Испытания велись на цыплятах нанесением растворов испытуемых веществ на гребень с последующим взвешиванием гребня.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Конденсация транс-9-метил-1-винил-6-кето-$\Delta^1$-октагидронафталина (1) с хиноном

Раствор 9,2 *г* диенона (I) [т. кип. 125—130° (3 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5288] и 4,9 *г* возогнанного хинона в 100 *мл* абсолютного эфира и 10 *мл* ледяной уксусной кислоты оставлен при 0° на неделю. При этом выделилось 8,2 *г* кристаллической смеси аддуктов. При оставлении маточного раствора при

0° еще на неделю дополнительно получено 0,3 *г* аддукта. Взмучиванием и декантацией аддукта в абсолютном эфире выделено 3,5 *г* зеленоватых мелких кристаллов трикетона (II) с т. пл. 190—191° (из метанола); $\lambda_{max}$ 290,365 mμ (в хлороформе)

Найдено %: C 76,23; 76,36: H 7,53; 7,52
$C_{19}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 76,51; H 7,38

Затем механическим путем были отобраны зеленоватые кристаллы изомера (IIa) с т. пл. 192—193° (из метанола), 295 mμ (в хлороформе) (lg ε 2,252)

Найдено %: C 75,91; 75,95; H 7,44; 7,31
$C_{19}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 76,51; H 7,38

Смешанная проба с изомером (II) плавится при 163—167°,

Из остатка механически отобран ароматический изомер (IIб) в виде желтых пластинок с т. пл. 258—260° (с разложением); $\lambda_{max}$ 290 mμ (в метаноле) (lg ε 3,474)

Найдено %: C 76,59; 76,47; H 7,58; 7,50
$C_{19}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 76,51; H 7,38

Соотношение изомеров (II) : (IIa) : (IIб) приблизительно равно 5 : 2 : 1. Кроме того, в смеси содержится незначительное количество кристаллов четвертого изомера, который не был выделен в чистом состоянии. Для разделения изомеров применялось просеивание через шелковое сито и механический отбор кристаллов. Кристаллизация сопровождается превращением аддуктов в высокоплавкие соединения неустановленного строения и осмолением под влиянием кислорода воздуха. Отчетливое плавление аддуктов удается достигнуть в запаянных капиллярах из молибденового стекла. Если указанную конденсацию проводить при нагревании, получается трудно разделимая кристаллическая смесь различных изомеров.

### Влияние дневного света на аддукты (II) и (IIa)

При дневном освещении изомер (II) теряет окраску и превращается в бесцветное вещество (IIг) с т. пл. 322—324°, почти не растворимое в обычных растворителях

Найдено %: C 76,42; H 7,28
$(C_{19}H_{22}O_3)_n$. Вычислено %: C 76,51; H 7,38

Вещество не вступает в реакцию с диазометаном. При освещении дневным светом изомера (IIa) в мелкорастертом виде он также теряет окраску и превращается в вещество (IIд) с т. пл. 324—326°. Смешанная проба с предыдущим веществом (т. пл. 322—324°) плавится ниже 290°.

### Ароматизация трикетонов (II) и (IIa)

а) 200 *мг* трикетона (II) кипятились в 5 *мл* ледяной уксусной кислоты в течение 40 мин. Выпали бесцветные иглы ароматического кетона (IIб), слегка пожелтевшие при кристаллизации из смеси ацетона с метанолом; т. пл. 258—259° (с разложением)

Найдено %: C 76,03; 75,86; H 7,45; 7,42
$C_{19}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 76,51; H 7,38

Смешанная проба плавления с описанным выше изомером (IIб) депрессии температуры плавления не дает.

б) 200 *мг* трикетона (IIa) кипятились с 5 *мл* уксусной кислоты 1,5 часа. Раствор окрасился в желтый цвет. После отгонки кислоты и кристал-

лизации из смеси ацетона с эфиром получен бесцветный кетон (IIв) с т. пл. 240—241° (с разложением)

Найдено %: C 75,54; 75,52; H 7,58; 7,46
$C_{19}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 76,51; H 7,38

Смешанная проба с ароматическим кетоном (IIб) расплавилась при 222—228°.

### Восстановление трикетонов (II) и (IIа) цинковой пылью

а) 4,14 *г* трикетона (II) растворены в 230 *мл* уксусной кислоты и 12 *мл* воды. При сильном перемешивании при 15° добавлено 3,2 *г* цинковой пыли. Через 20 мин. осадок отфильтрован и промыт бензолом. Фильтрат упарен в вакууме досуха при температуре 30°, и остаток извлечен бензолом. Получено 3 *г* трикетона (III) с т. пл. 169—170°. Аналитический образец плавится при 173—174° (из метанола); $\lambda_{max}$ 290 mμ (в хлороформе) (lg ε 1,759)

Найдено %: C 75,61; 75,71; H 8,18; 8,02
$C_{19}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 75,97; H 8,00

б) 0,5 *г* трикетона (IIа) восстанавливались в 45 *мл* уксусной кислоты, 0,4 *г* цинковой пыли в течение 15 мин. Получено 0,35 *г* трикетона (IIIа), т. пл. 178—179° (из метанола). Аналитический образец плавится при 183—184°. $\lambda_{max}$290 mμ (в метаноле) lg ε 1,653; (в хлороформе) 291 mμ (lg ε 1,842)

Найдено %: C 75,49; 75,74; H 8,16; 8,00
$C_{19}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 75,97; H 8,00

Смешанная проба с трикетоном (III) плавится при 154—162°.

в) При восстановлении цинковой пылью 2 *г* смеси аддуктов, полученной при нагревании диенона (I) с хиноном, выделено 200 *мл* изомерного трикетона (IIIб) с т. пл. 185—186° (из метанола или хлороформа с эфиром)

Найдено %: C 75,59; 75,71; H 7,80; 7,60
$C_{19}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 75,97: H 8,00

Смешанная проба с трикетоном (IIIа) расплавилась при 172—174°. По-видимому, трикетон (IIIб) является продуктом восстановления одного из экзоизомеров (II). Ароматический кетон (IIб), как и следовало ожидать, не восстанавливается цинком в уксусной кислоте.

### Каталитическое гидрирование аддуктов (II) и (IIа)

а) При гидрировании смеси изомерных кетонов (II) и (IIа) в растворе диоксана в присутствии $Pd/CaCO_3$ поглощается ~1,3 *г моля* водорода, после чего гидрирование сильно замедляется. Дробной кристаллизацией удается выделить трикетоны (III) и (IIIа), идентичные описанным выше. Из 300 *мг* чистого трикетона (II) при гидрировании его с Pd-катализатором в растворе спирта и диоксана выделено 120 *мг* трикетона (III) и высокоплавкий продукт с т. пл. ~250°; в остатке смола.

б) 450 *мл* трикетона (II) гидрировались в $PtO_2$ в смеси спирта и диоксана (1 : 1). Поглотилось 100 *мл* водорода, и гидрирование прекратилось. Выделено 130 *мг* дикетоспирта (IX) с т. пл. 179—180° (из эфира с бензолом)

Найдено %: C 75,70; 75,62; H 8,60; 8,57
$C_{19}H_{26}O_3$. Вычислено %: C 75,48; H 8,67

Дикетоспирт (IX) хорошо растворим в метаноле и спирте в отличие от трикетонов (III) и (IIIа). Трикетоны (III) и (IIIа) не гидрируются с Pt- и Pd-катализаторами в спирте.



(14)

## Восстановление трикетонов (III) и (IIIa)

а) 64 *мл* эфирного раствора, содержащего 2 *г* свежеприготовленного $LiAlH_4$, добавлены при перемешивании к раствору 0,62 *г* трикетона (III) в 16 *мл* абсолютного диоксана. Смесь перемешивалась 3 часа, а на другой день еще 9 час. Затем при охлаждении по каплям добавлено 15 *мл* этилацетата и 80 *мл* 5%-ной серной кислоты. Продукт извлечен эфиром и хлороформом. Получено 320 *мг* триола (X); т. пл. 229—230° (из смеси метанола и ацетона)

Найдено %: C 74,58; 74,57; H 9,68; 9,84
$C_{19}H_{30}O_3$. Вычислено %: C 74,49; H 9,87

б) 100 *мг* эфирного раствора, содержащего 2 *г* свежеприготовленного $LiAlH_4$, добавлены к раствору 0,65 *г* трикетона (IIIa) в 15 *мл* абсолютного диоксана. Перемешивание велось 3 часа и на другой день еще 4 часа при слабом кипении эфира. После обработки получено 200 *мг* чистого триола (Xa) с т. пл. 215—216° (из метанола)

Найдено %: C 74,39; 74,31; H 9,48; 9,35
$C_{19}H_{30}O_3$. Вычислено %: C 74,49; H 9,87

В остатке около 200 *мг* загрязненного продукта.

## Ацетаты триолов (X) и (Xa)

а) Раствор 200 *мг* триола (X) в 2,4 *мл* пиридина и 1,5 *мл* уксусного ангидрида кипятился 10 мин. Растворитель отогнан. Добавлена вода, и раствор извлечен хлороформом. После хроматографирования на окиси алюминия из хлороформенной фракции выделено 120 *мг* диацетата (XI) с т. пл. 150,5—151,5° (из эфира)

Найдено %: C 70,50; 70,36; H 8,83; 8,92
$C_{23}H_{34}O_5$. Вычислено %: C 70,74; H 8,78

В других опытах из бензольной фракции выделен триацетат (XII) с т. пл. 195—196° (из метанола)

Найдено %: C 69,21; 69,02; H 8,33; 8,32
$C_{25}H_{36}O_6$. Вычислено %: C 69,42; H 8,38

б) раствор 150 *мг* триола (Xa) в 2,4 *мл* пиридина и 1,5 *мл* уксусного ангидрида оставлен на 7 дней в закрытой колбе. После обработки и хроматографирования из бензольной фракции получено 70 *мг* диацетата (XIa), т. пл. 166,5—167,5° (из эфира)

Найдено %: C 70,82; 70,66; H 8,43; 8,35
$C_{23}H_{34}O_5$. Вычислено %: C 70,74; H 8,78

## Восстановление трикетона (III) $NaBH_4$

а) В раствор 0,55 *г* трикетона (III), т. пл. 170°, в 25 *мл* диоксана добавлено 0,075 *г* $NaBH_4$ и 6 *мл* воды. Через 14 час. добавлено несколько капель уксусной кислоты до прекращения выделения пузырьков водорода. После отгонки растворителя и хроматографии получено: из хлороформа масло, из ацетона — 100 *мг* триола (XI), т. пл. 227—228°. Из спирта получены смеси изомеров с т. пл. ~212°, из которых после ацетилирования и хроматографии из бензольной фракции выделено 170 *мг* триацетата (XII) с т. пл. 195—196°. В эфирной фракции получена смесь веществ.

б) При восстановлении 410 *мг* трикетона (III) 30 *мг* $NaBH_4$ в 10 *мл* пиридина при температуре бани 10° в течение 20 час. выделен путем хроматографии из эфирной фракции изомеризованный трикетон (IV). После ацетилирования 160 *мг* ацетоновой фракции и хроматографирования смеси

ацетатов из эфирной фракции выделен диацетат кетодиола (VIa) с т. пл. 184—185° (из метанола)

Найдено %: C 70,83; 70,45; H 8,13; 8,33
$C_{23}H_{32}O_5$. Вычислено %: C 71,12; H 8,26

### Окисление диацетата триола (XI) хромовым ангидридом

К раствору 200 *мг* диацетата (XI) в уксусной кислоте добавлен раствор 50 *мг* хромового ангидрида в уксусной кислоте. При хроматографировании из бензольной фракции получено 80 *мг* вещества. После кристаллизации из метанола с ацетоном выделен дикетон (XIII) с т. пл. 240—241°; $\lambda_{max}$ 247 mμ, 312 mμ (в метаноле)

Найдено %: C 68,45; 68,35; H 7,42; 7,50
$C_{23}H_{30}O_6$. Вычислено %: C 68,63; H 7,51

При окислении диацетатов (XI) и (XIa) хромовым ангидридом (1 : 1) в пиридине оба диацетата возвратились обратно.

### Изомеризация трикетонов (III) и (IIIa)

а) Раствор 2 *г* трикетона (III) в бензоле влит в колонку с сухой окисью алюминия, содержащей 2% KOH. Через несколько часов вещество вымыто из колонки бензолом, а затем диоксаном. Получено 1,4 *г* $d$, $l$-18-нор-D-гомо-$\Delta^{9(11)}$-андростен-3,15,17-триона (IV) с т. пл. 214—215°

Найдено %: C 76,01; 75,95; H 8,09; 8,11
$C_{19}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 75,97; H 8,00

б) Аналогично из 0,5 *г* трикетона (IIIa) получено 0,36 *г* трикетона (IVa) с т. пл. 220—222° (из ацетона)

Найдено %: C 75,85; 75,86; H 8,03; 7,79
$C_{19}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 75,97; H 8,00

Смешанная проба с трикетоном (IV) плавится при 205—206°. Трикетон (IIIб) в условиях изомеризации осмолился.

### Каталитическое гидрирование трикетона (IV)

а) 1,15 *г* трикетона (IV), с т. пл. 213—214°, гидрировались в 20 *мл* диоксана и 10 *мл* спирта с 1,2 *г* скелетного никеля. Быстро поглотилось 200 *мл* водорода (~1,3 *моля*). После отгонки растворителя добавлен хлороформ. Выделено 340 *мг* кристаллов, из которых получено 220 *мг* $d$, $l$-18-нор-D-гомо-$\Delta^{9(11)}$-андростен-3,17а-диол-15-она (V) с. т. пл. 243—244° (из ацетона)

Найдено %: C 74,52; 74,63; H 9,29; 9,37
$C_{19}H_{28}O_3$. Вычислено %: C 74,98; H 9,27

При хроматографировании маточного раствора из метанольной фракции получено 650 *мг* кристаллической смеси. После ацетилирования и хроматографирования из бензольной и эфирной фракции выделено 120 *мг* диацетата (VI) с т. пл. 202—203° (из метанола)

Найдено %: C 70,99; 70,82; H 8,46; 8,39
$C_{23}H_{32}O_5$. Вычислено %: C 71,12; H 8,26

б) 0,29 *г* трикетона (IV) гидрировались в смеси ледяной уксусной кислоты и этилацетата с окисью платины. Поглотилось 60 *мл* водорода. После отгонки растворителя и хроматографирования из хлороформенной фракции выделен кетодиол (V) с т. пл. 243—244°. Смешанная проба плавления с образцом из опыта а) депрессии температуры плавления не дала. Диацетат, полученный из этого образца, идентичен с кетодиацетатом (VI).

### Восстановление трикетона (IV)

а) После длительного нагревания 0,5 *г* трикетона (IV) с большим избытком $LiAlH_4$ в диоксане и хроматографирования продукта из ацетоновой и метанольной фракций получено 150 *мг* смеси кристаллов. После ацетилирования и хроматографирования из бензольной фракции получено масло, из эфирной фракции выделено 30 *мг* триацетата *d*, *l*-18-нор-D-гомо-$\Delta^{9(11)}$-андростен-3,15,17а-триола (XVa) с т. пл. 196—197° (из метанола)

Найдено %: С 69,20; 69,24; Н 8,31; 8,34
$C_{25}H_{36}O_6$. Вычислено %: С 69,42; Н 8,38

Смешанная проба с триацетатом (XII) расплавилась при 167—170°.

б) 0,4 *г* трикетона (IV) в 120 *мл* жидкого аммиака восстановлены постепенным добавлением 1,5 *г* лития и 20 *мл* спирта. После испарения аммиака добавлена вода и продукт извлечен хлороформом. После обработки опыта и отгонки растворителя к коричневому остатку, пахнущему аминами, добавлен ацетон. Выделено 0,11 *г* сырого триола (XIV) с т. пл. 260—262°. После ацетилирования и хроматографирования из бензольной фракции получено 40 *мг* отвечающего ему триацетата (XV) с т. пл. 162—163°

Найдено %: С 69,75; 69,69; Н 8,51; 8,48
$C_{25}H_{36}O_6$. Вычислено %: С 69,42; Н 8,38

При аналогичном восстановлении смеси трикетонов (III) и (IV) выделены триацетаты (XV) и (XII).

в) К раствору 0,25 *г* трикетона (IV) в смеси метанола и диоксана добавлено 0,07 *г* $NaBH_4$. На другой день добавлено несколько капель уксусной кислоты, растворитель отогнан, а остаток ацетилирован. После хроматографии из бензольной и эфирной фракции выделено 130 *мг* триацетата (XV) и незначительное количество триацетата (XVa). Смешанные пробы плавления с образцами из опытов а) и б) депрессии температуры плавления не дают.

### Получение тиокеталя (VII)

В раствор 230 *мг* диацетата (VI) в 0,7 *мг* абсолютного хлороформа и 0,7 *мл* тиогликоля, охлажденный смесью льда и соли, пропущен ток сухого хлористого водорода до насыщения. Раствор оставлен на ночь при 0°. На другой день раствор обработан твердой содой, затем продукт извлечен эфиром. Эфирный раствор промыт холодным 20%-ным раствором едкого натра, водой и 2 *N* соляной кислотой. После сушки и удаления эфира получено 120 *мг* сырого тиокеталя. Кристаллизацией из эфира после промывки метанолом выделено 70 *мг* тиокеталя (VII) с т. пл. 167—168°

Найдено %: С 64,81; 64,90; Н 7,59; 7,85; S 14,03; 14,01
$C_{25}H_{36}O_4S_2$. Вычислено %: С 64,60; Н 7,81; S 13,85

### Получение диацетата *d*, *l*-18-нор-D-гомо-$\Delta^{9(11)}$-андростен-3,17а-диола (VIII)

Раствор 0,6 *г* сырого тиокеталя (VII) в 11 *мл* абсолютного спирта кипятился с 2,4 *г* скелетного никеля 9 час. После фильтрования через слой окиси алюминия и отгонки спирта получено 350 *мг* сырого диацетата (VIII) с т. пл. 143—144°, который после кристаллизации из метанола плавился при 150—150,5°

Найдено %: С 73,62; 73,73; Н 9,21; 9,18
$C_{23}H_{34}O_4$. Вычислено %: С 73,76; Н 9,15

## ВЫВОДЫ

1. Осуществлен полный синтез диацетата $d, l$-18-нор-D-гомо-$\Delta^{9(11)}$-андростен-3, 17-диола (VIII) и ряда производных $d, l$-18-нор-D-гомоандростена, содержащих кислород при $C_{15}$: (IV), (V), (VI), (VII), (XV), (XVa).

2. Рассмотрена на моделях пространственная направленность конденсации бициклического транс-диенона (I) с хиноном и сделан вывод о конфигурации аддуктов (II) и (IIa).

3. Изучены реакции восстановления и гидрирования трикетонов (II)—(IV).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
31.V.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4223 (1952).
2. W. S. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1426 (1950); 74, 2832 (1952).
3. W. S. Johnson и др., J. Amer. Chem. Soc. 77, 817 (1955); 76, 3353 (1954).
4. C. Djerassi и др., J. Amer. Chem. Soc. 75, 4440 (1953).
5. C. Djerassi и др., J. Amer. Chem. Soc. 76, 4092 (1954).
6. W. S. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 75, 4866 (1953).
7. И. Н. Назаров и сотр., Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1953, 78; 1953, 901, 920, 929; 1953, 1074, 1091.
8. И. Н. Назаров и И. А. Гурвич, Ж. общ. химии 25, 956 (1955).
9. И. Н. Назаров и сотр., Ж. общ. химии 26, 441 (1956).
10. И. Н. Назаров, И. А. Гурвич и А. И. Кузнецова, Ж. общ. химии 22, 1236 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*Н. И. ШУЙКИН и Н. А. ПОЗДНЯК*

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА АЛКЕНАМИ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

## СООБЩЕНИЕ 3. АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ПЕНТЕНОМ-1

Алкилирование бензола пентеном-1 проводилось при 350°, давлении 40 *атм* с объемной скоростью 0,5 час$^{-1}$, при молярных отношениях бензола к пентену-1, равных 4 : 1 и 2 : 1, в контакте с хлористым цинком (30%), нанесенным на окись алюминия. Эти условия оказались оптимальными для реакции алкилирования бензола 3-метилбутеном-1 [1]. В проведенных нами опытах выход алкилата с температурой кипения выше 185° составлял 10—13% при расчете на бензол и до 42,3% в расчете на пентен-1. При алкилировании бензола пентеном-1 можно было ожидать образования 2-фенилпентана (I) и н. амилбензола (II):

$$C_6H_6 + C{=}C{-}C{-}C{-}C \begin{cases} \nearrow\; C_6H_5{-}\underset{}{\overset{C}{C}}{-}C{-}C{-}C & \text{(I)} \\ \searrow\; C_6H_5{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C & \text{(II)} \end{cases}$$

Однако спектральный анализ* амилбензольных фракций катализата показал, что они не содержат этих изомеров, а представляют собой, по-видимому, 2-метил-2-фенилбутан (III) и 3-метил-4-фенилбутан (IV) или 2-метил-3-фенилбутан (V). Указанные амилбензолы могут образоваться при алкилировании бензола 2-метилбутеном-2 или 2-метилбутеном-1, которые получаются в наших условиях в результате изомеризации пентена-1

$$C_6H_6 + C{-}\overset{C}{C}{=}C{-}C \rightarrow C_6H_5{-}\overset{C}{\underset{C}{C}}{-}C{-}C \qquad \text{(III)}$$

$$\searrow \qquad C_6H_5{-}\overset{C}{C}{-}\overset{C}{C}{-}C \qquad \text{(V)} \qquad \nearrow$$

$$C_6H_6 + C{=}\overset{C}{C}{-}C{-}C \rightarrow C_6H_5{-}C{-}\overset{C}{C}{-}C{-}C \qquad \text{(IV)}$$

Во фракциях катализата с температурой кипения выше 210° снятием спектров комбинационного рассеяния обнаружены α- и β-метилнафталины.

* Спектры комбинационного рассеяния снимались Ю. П. Егоровым, за что авторы выражают ему благодарность.

Последний образуется, по-видимому, в результате дегидроциклизации 3-метил-4-фенилбутана по схеме:

$$\xrightarrow{-H_2} \qquad \xrightarrow{-2H_2}$$

Что касается образования α-метилнафталина, то здесь остается лишь предположить, что он является продуктом изомеризации β-метилнафталина.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пентен-1 был получен синтезом Гриньяра—Вюрца из этилбромида и хлористого аллила по методике, описанной Казанским и сотрудниками [2]. Он имел т. кип. 29,5°; $n_D^{20}$ 1,3718; $d_4^{20}$ 0,6395 и йодное число 360.

Спектр комбинационного рассеяния полученного нами препарата пентена-1 показал, что чистота его достигает 99%. Для алкилирования бензола пентеном-1 в первый опыт было взято 234 *г* (3 *мол*) бензола и 52,5 *г* (0,75 *мол*) пентена-1. При этом было получено 260 *г* катализата, во второй опыт было взято 234 *г* бензола, 105 *г* (1,5 *мол*) пентена-1 и получено 261 *г* катализата. При разгонке катализатов отбор фракций, кипевших до 81° включительно, производился на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок, а вышекипевшие фракции отбирались на колонке в 20 теоретических тарелок. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Результаты фракционирования катализатов, полученных алкилированием бензола пентеном-1**

| Фракции | Опыт № 1 | | | | Опыт № 2 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | т. кип. в °С при 746 *мм* | Колич. вещества в *г* | $n_D^{20}$ | Состав катализатора в % | т. кип. в °С при 750 *мм* | Колич. вещества в *г* | $n_D^{20}$ | Состав катализатора в % |
| I | 26,5—28 | 13,0 | 1,3550 | 5,4 | 26,5—28 | 15,5 | 1,3550 | 5,9 |
| II | 28,0—40,0 | 3,0 | 1,3650 | 1,1 | 28—40 | 7,5 | 1,3710 | 2,8 |
| III | 40—79 | 3,5 | 1,4085 | 1,2 | 40—79 | 4,5 | 1,4100 | 0,9 |
| IV | 79—81 | 12,0 | 1,4990 | 70,1 | 79—81 | 4,9 | 1,4989 | 1,8 |
| V | 81 | 170,0 | 1,5005 | | 81 | 156,0 | 1,5005 | 61,0 |
| VI | 81—125 | 0,5 | 1,4850 | 3,9 | 81—125 | 0,5 | 1,4855 | 3,6 |
| VII | 125—185 | 8,5 | 1,4835 | | 125—178 | 9,2 | 1,4730 | |
| VIII | 185—189,5 | 1,0 | 1,4890 | | 178—185 | 5,0 | 1,4820 | 2,0 |
| IX | 189,5—190,5 | 36,0 | 1,4920 | 14,9 | 185—189,5 | 11,5 | 1,4883 | 4,5 |
| X | 190,5—198,0 | 1,5 | 1,4950 | | 189,5—198 | 28,5 | 1,4910 | 11,2 |
| XI | 198,0—207,0 | 0,8 | 1,4985 | 2,3 | 198—207 | 5,0 | 1,4920 | 3,8 |
| XII | 207,0—268 | 5,0 | 1,5265 | | 207—268 | 5,2 | 1,5100 | |
| | Остаток | 3,0 | | 1,1 | Остаток | 7,0 | 1,5280 | 2,6 |

Выход алкилата с температурой кипения выше 185° составлял в опытах № 1 и 2 соответственно 10 и 13% при расчете на бензол и 42,3 и 25,8% при расчете на алкен. При этом алкилат состоял на 85 и 77,3% из моноалкилбензола и 15 и 22,7% из высококипящих фракций. Фракция I по своим свойствам ($n_D^{20}$ 1,3550 и $d_4^{20}$ 0,6200) и спектру комбинационного рассеяния соответствовала изопентану. Фракция II в опытах № 1 и 2 соответственно имела $d_4^{20}$ 0,6532 и 0,6535. Спектр комбинационного рассеяния показал, что фракция состояла на 30% из изопентана и на 70% из смеси

2-метилбутена-1 и 2-метилбутена-2. После бромирования исследуемой фракции и тщательной ректификации были получены чистый изопентан и смесь дибромпентанов, которые кипели в интервале 40—45° (8 *мм*) и имели $n_D^{20}$ 1,5100 и $d_4^{20}$ 1,6815. Фракция III, судя по температуре кипения и коэффициентам рефракции, состояла из бензола и алкенов.

Таблица 2

**Результаты вторичной разгонки соединенных фракций с т. кип. 81—185°** (Взято 22 *г*)

| № по пор. | Т. кип. в °С при 748 *мм* | колич. вещества в *г* | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 80—135 | 0,5 | 1,4820 |
| 2 | 135—142 | 2,0 | 1,4800 |
| 3 | 142—150 | 4,0 | 1,4750 |
| 4 | 150—160 | 1,0 | 1,4755 |
| 5 | 160—187 | 2,5 | 1,4890 |
| 6 | 187—190 | 8,0 | 1,4910 |
| | Остаток | 3,0 | 1,4930 |

Соединенные фракции IV—VII и IV—VIII, выкипавшие в пределах 81—185°, обрабатывались 82%-ной серной кислотой для удаления следов непредельных углеводородов, промывались раствором едкого натра, а затем водой и после просушки над хлористым кальцием перегонялись на колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок (табл. 2).

Фракции с т. кип. 80—142° и 160—187° были окислены по Ульману. Из продуктов окисления обеих фракций была выделена лишь одна бензойная кислота с т. пл. 81°. Следовательно, фракции, выкипающие в пределах 81—185°, представляли собой моноалкилбензолы, загрязненные алкенами и алканами.

Из 84 *г* соединенных амилбензольных фракций с т. кип. 185—207° см. табл. 1) при повторной ректификации над металлическим натрием выделено: 1) 32 *г* фракции с т. кип. 188—189,5°; $n_D^{20}$ 1,4910; $d_4^{20}$ 0,8667; 2) 29,5 *г* фракции с т. кип. 189,5—190°; $n_D^{20}$ 1,4929; $d_4^{20}$ 0,8670 и 3) 18,5 *г* фракции с т. кип. 190—191°; $n_D^{20}$ 1,4929; $d_4^{20}$ 0,8687.

Элементарный анализ фракции с т. кип. 189,5—190° соответствовал чистому амилбензолу

Найдено %: С 88,97; 89,21; Н 10,66; 10,76
$C_6H_5C_5H_{11}$. Вычислено %: С 89,12; Н 10,88

В спектрах комбинационного рассеяния фракций, выкипающих в пределах 188—191°, наблюдались частоты, характерные для моноалкилзамещенного ароматического кольца. Среди этих частот во фракции с т. кип. 188—189,5° наблюдались частоты 529 и 700 $см^{-1}$, относящиеся к 2-метил-2-фенилбутану, как это было показано нами ранее [1]. Малая интенсивность этих линий во фракциях с т. кип. 189—5—190° и 190—191° позволяет сделать заключение о незначительном содержании в них этого углеводорода. Установить более или менее надежно строение основного углеводорода во фракциях с т. кип. 189,5—190° и 190—191° не представилось возможным. Но, поскольку наблюденные частоты отличались от характерных частот спектров 3-фенилпентана и н. амилбензола [3], то можно считать, что н.амилбензол и 2-фенилпентан в исследуемых фракциях отсутствовали.

Судя по свойствам и учитывая схему реакции алкилирования, приведенную выше, полагаем, что в исследуемых фракциях кроме 2-метил-2-фенилбутана возможно содержатся 2-метил-3-фенилбутан или 3-метил-4-фенилбутан.

Из 10 *г* фракции с т. кип. 207—268°, при перегонке в вакууме на колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок, было выделено 6 *г* более узкой фракции с т. кип. 100—110° (5 *мм*); 245—248° (756 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5150 и $d_4^{20}$ 0,9017. Анализ при помощи спектра комбинационного рассеяния показал, что она состояла из моноалкилбензола и α- и β-метилнафталинов. Из 10 *г* остатков выделено 6,5 *г* фракции, кипевшей в пределах 265—320° с $n_D^{20}$ 1,5360.

## ВЫВОДЫ

1. В результате алкилирования бензола пентеном-1 при 350° и давлении 40 *атм* в контакте с хлористым цинком, нанесенным на окись алюминия, было найдено, что вместо ожидаемых 2-фенилпентана и н.амилбензола образуется 2-метил-2-фенилбутан.

2. В принятых условиях пентен-1 изомеризуется в 2-метилбутен-1 и 2-метилбутен-2, которые далее частично гидрируются в изопентан.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20.V.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, Н. А. Поздняк и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 1239.
2. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, М. И. Розенгарт и Г. А. Тарасова, Ж. общ. химии 17, 1503 (1947).
3. Landolt-Börnstein, Atom- und Molekular-Physik, Berlin — Göttingen— Heidelberg, т. I, ч. 2, 1951, стр. 507.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*Н. И. ШУЙКИН, Н. Г. БЕРДНИКОВА и Л. К. КАШКОВСКАЯ*

# ПРЕВРАЩЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КСИЛОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЬ-ГЛИНОЗЕМНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

В литературе имеются работы по превращениям ксилолов, главным образом на алюмосиликатном катализаторе, при атмосферном давлении в токе водорода [1—3], а также при повышенных давлениях водорода [4, 5] и температурах 500—525°. В этих условиях ксилолы в основном деметилируются до толуола и бензола, а при атмосферном давлении наблюдается также их изомеризация [3,5].

При изучении поведения некоторых ароматических углеводородов в присутствии платино- и никельглиноземных катализаторов при повышенных температурах и давлениях водорода нами было показано [6,7], что в этих условиях они претерпевают ряд глубоких превращений. Одним из нас были исследованы превращения смеси ксилолов [8] при 330—400° и атмосферном давлении в присутствии никеля, отложенного на окиси алюминия, асбесте и окиси кремния. В этих условиях происходит последовательное отщепление метильных групп с образованием толуола, бензола и метана. Наибольший выход бензольно-толуольной фракции (38,9%) был получен при 375° в присутствии никеля, отложенного на окиси алюминия.

В целях дальнейшего развития этих наблюдений, а также для выяснения возможности получения толуола и бензола из ксилолов, нам представлялось интересным изучить поведение индивидуальных *m*-, *p*- и *o*-ксилолов в присутствии образцов никельглиноземного катализатора с различным содержанием мелкодисперсного никеля при повышенных температурах и давлениях водорода. В результате проведенной работы найдено, что основной реакцией при катализе изомерных ксилолов является реакция деметилирования исходных продуктов с образованием толуола и бензола. При снижении температуры до 300—400° наблюдалось также гидрирование бензольного кольца с образованием диметилциклогексанов, метилциклогексана и циклогексана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные ксилолы обладали следующими свойствами: *m*-ксилол — т. кип. 139° (760 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4973; $d_4^{20}$ 0,8644; *p*-ксилол — т. кип. 138,1° (760 *мм*), $n_D^{20}$ 1,4958; $d_4^{20}$ 0,8615, *o*-ксилол — т. кип. 144 2° (760 *мм*), $n_D^{20}$ 1,5057; $d_4^{20}$ 0,8804.

Аппаратура, методика эксперимента и исследования продуктов катализа были одним из нас описаны ранее [9, 10]. Объемная скорость во всех опытах составляла 0,5 час$^{-1}$; молярное отношение водорода к исходному ксилолу было принято равным 5 : 1. В каждый опыт бралось 200 *мл* ксилола, а для четкого фракционирования — 100 *мл* катализата. Разгонка катализатов проводилась на ректификационной колонке эффективностью 42 теоретических тарелки.

**Превращения *m*-ксилола.** Исследование превращений *m*-ксилола проводилось в присутствии образцов мелкодисперсного никеля (10 и 20% Ni), отложенного на активированной окиси алюминия, при температурах 300, 400, 430 и 460° под давлением 25 и 50 *атм* водорода, а также при атмосферном давлении в токе водорода. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Свойства катализатов *m*-ксилола**

| № опыта | Содержание Ni в катализаторе в % | Давление $H_2$ в *атм* | Температура в °С | Выход катализата в % | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Содержание в катализате ароматических углеводородов в % | | | Состав газа в % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | бензола | толуола | неизмен. ксилола | $H_2$ | $CH_4$ |
| 1 | 10 | 25 | 300 | 99,9 | 1,4710 | 0,8325 | — | — | 41,4 | — | — |
| 2 | 10 | 1 | 300 | 99,9 | 1,4973 | 0,8632 | 1,5 | — | 97,4 | — | — |
| 3 | 10 | 25 | 400 | 98,8 | 1,4980 | 0,8633 | 0,3 | 5,1 | 94,6 | 95,6 | 4,4 |
| 4 | 20 | 25 | 400 | 84,9 | 1,4880 | 0,8408 | 11,9 | 37,8 | 30,4 | 85,5 | 14,5 |
| 5 | 10 | 25 | 430 | 98,0 | 1,4978 | 0,8635 | 0,3 | 3,8 | 95,5 | 94,2 | 5,8 |
| 6 | 20 | 25 | 430 | 63,5 | 1,4941 | 0,8649 | 31,8 | 39,5 | 20,0 | — | — |
| 7 | 10 | 25 | 460 | 79,4 | 1,4996 | 0,8679 | 29,0 | 29,2 | 39,7 | 68,8 | 31,2 |
| 8 | 20 | 25 | 460 | 80,4 | 1,4960 | 0,8640 | 31,5 | 36,6 | 31,9 | — | — |
| 9 | 10 | 50 | 460 | 66,0 | 1,4962 | 0,8627 | 24,4 | 33,3 | 39,8 | 60,4 | 39,6 |
| 10 | 10 | 1 | 460 | 98,7 | 1,4982 | 0,8640 | 0,5 | 5,6 | 93,9 | — | — |

Из данных табл. 1 следует, что превращения *m*-ксилола при 460° и давлениях водорода 25 и 50 *атм* идут преимущественно в направлении гидрогенолиза метильных групп с образованием толуола и бензола. При увеличении содержания никеля в катализаторе с 10 до 20% в опытах при 460° имеет место сравнительно небольшое повышение содержания толуола в катализате (опыты № 7, 8). Максимальное содержание толуола (39,5%) в катализате достигается при 430° под давлением водорода 25 *атм* в присутствии никельглиноземного катализатора, содержащего 20% никеля. При снижении температуры до 400° (опыт № 4), кроме гидрогенолиза метильных групп, наблюдается также гидрирование бензольного ядра. При снижении давления до атмосферного глубина превращений *m*-ксилола резко снижается (опыты № 2, 10). Если при 460° и давлении водорода

Таблица 2

**Фракционный состав катализата, полученного в опыте № 1**

| Фракции | Пределы выкипания фракции в °С при 755 *мм* | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Анилиновая точка | Выход в % на взятый в разгонку катализат | Результаты оптического исследования * |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 98—100 | 1,4345 | 0,7740 | 28,0 | 4,2 | Метилциклогексан с примесью ароматических углеводородов |
| II | 110—119 | 1,4290 | — | — | 0,2 | — |
| III | 119—121,5 | 1,4275 | 0,7750 | 46,5 | 16,0 | Транс-1,2-диметилциклогексан и транс-1,3-диметилциклогексан |
| IV | 121,5—127 | 1,4347 | 0,7872 | 41,5 | 11,5 | Транс-1,3-диметилциклогексан, транс-1,2-диметилциклогексан, цис-1-2-диметилциклогексан |
| V | 127—136 | 1,4860 | — | — | 0,4 | — |
| VI | 136—141,5 | 1,4991 | 0,8688 | — | 66,0 | *o*-Ксилол, 35 %<br>*m*-Ксилол, 60 % |

* Оптический анализ выполнялся Ю. П. Егоровым, за что авторы выражают ему благодарность.

25 *атм* продукты превращений его на 10%-ом никельглиноземном катализаторе составляют ~60% (опыты № 7), то при атмосферном давлении и прочих одинаковых условиях они не превышают 6% (опыты № 2, 10).

При 300° и давлении водорода 25 *атм* (опыт № 1) наблюдалось образование метилциклогексана и диметилциклогексанов, глубина гидрирования составляла 32%. Результаты четкого фракционирования катализата опыта № 1 приводятся в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, при 300° идет также изомеризация 1,3-диметилциклогексана в 1,2-диметилциклогексан и *m*-ксилола в *o*-ксилол; содержание последнего в катализатах достигало 24,6%. Схему превращений *m*-ксилола при 300° можно представить в следующем виде:



Фракция с т. кип. 68,5—79,5° (745 *мм*), выделенная из катализата, полученного в опыте № 4 (табл. 1), была подвергнута хроматографической адсорбции на силикагеле. После отделения из нее бензола было получено 6,5 *г* (7,5% при расчете на катализат) нафтеновой фракции, кипевшей в пределах 69—79,5° (747 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4250; $d_4^{20}$ 0,7695; анилиновая точка 31,5. Методом комбинационного рассеяния было найдено, что она состоит в основном из циклогексана и небольшого количества метилциклопентана. Из фракции с т. кип. 79,5—109,5° (745 *мм*) того же катализата также были удалены ароматические углеводороды адсорбцией на силикагеле. Оптическим анализом было обнаружено, что в состав деароматизированной части этой фракции (10,5% на катализат), которая выкипала в узких пределах 100—101° (747 *мм*) и имела $n_D^{20}$ 1,4233; $d_4^{20}$ 0,7687 и анилиновую точку 40, входит главным образом метилциклогексан.

Методом комбинационного рассеяния во фракции с т. кип. 138—138,5° (745 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4968; $d_4^{20}$ 0,8635, было найдено 2% *p*-ксилола, что составляет 0,6% от катализата.

Полученные результаты дают основание для построения следующей схемы превращений *m*-ксилола на никельглиноземном катализаторе (20% Ni) при 400—460° и давлениях водорода 25 и 50 *атм*:



**Превращения *p*-ксилола.** Исследование превращений *p*-ксилола проводилось в присутствии образцов мелкодисперсного никеля (20 и 30%),

Таблица 3

**Свойства катализатов *p*-ксилола**

| № опыта | Содержание Ni в катализаторе в % | Давление $H_2$ в *атм* | Температура в °C | Выход катализата в вес % | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Содержание в катализате ароматических углеводородов в % | | | Состав газа в % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | бензола | толуола | неизмененного *p*-ксилола | $H_2$ | $CH_4$ |
| 1 | 30 | 25 | 400 | 83,1 | 1,4752 | 0,8350 | 22,3 | 29,7 | 16,1 | — | — |
| 2 | 30 | 25 | 460 | 48,3 | 1,4973 | 0,8724 | 100,0 | — | — | — | — |
| 3 | 30 | 50 | 460 | 45,5 | 1,4970 | 0,8671 | 62,2 | 35,8 | — | — | — |
| 4 | 20 | 25 | 400 | 95,0 | 1,4757 | 0,8367 | 0,6 | 39,1 | 38,1 | 96,1 | 3,7 |
| 5 | 20 | 25 | 460 | 44,0 | 1,4938 | 0,8635 | 29,1 | 41,4 | 27,2 | 21,7 | 78,3 |

отложенного на активированной окиси алюминия при температурах 400 и 460° и давлениях водорода 25 и 50 *атм*. Свойства катализатов *p*-ксилола представлены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, при температуре 460° (опыты № 2, 3, 5) основными продуктами превращений *p*-ксилола являются толуол и бензол. Таким образом, в принятых условиях, как и в опытах с *m*-ксилолом, преобладающей является реакция гидрогенолиза метильных групп. Следует отметить, что в присутствии никельглиноземного катализатора, содержащего 30% никеля, *p*-ксилол полностью превращается в бензол (опыт № 2). В контакте с тем же катализатором повышение температуры с 400 до 460° не оказывало существенного влияния на выход толуола, но процент превращения с ростом температуры значительно увеличивался за счет образования бензола.

При 400°, так же как и в опытах с *m*-ксилолом, имело место гидрирование бензольного ядра. Фракции, выделенные из катализатов и содержащие, наряду с ароматическими, нафтеновые углеводороды, подвергались хроматографической адсорбции на силикагеле и спектральному анализу. В катализате, полученном в опыте № 1, обнаружено 9,4% циклогексана, 13,9% метилциклогексана и 4,6% смеси цис- и транс-1,4-диметилциклогексанов. В катализате опыта № 4 найдено 10,3% метилциклогексана и 8,7% цис- и транс-1,4-диметилциклогексанов. Остатки от фракционирования катализатов *p*-ксилола, полученных в опытах № 4 и 5 с 20%-ным никельглиноземным катализатором, были объединены и разогнаны из колбочки с дефлегматором при 735,7 *мм*. При этом было выделено 11,3 *г* фракции с т. кип. 136—139°; $n_D^{20}$ 1,4960; $d_4^{20}$ 0,8633. В этой фракции методом комбинационного рассеяния было обнаружено 20% *m*-ксилола и ~80% *p*-ксилола. При температуре 400° наряду с гидрогенолизом боковых групп происходит также гидрирование бензольного кольца с образованием диметилциклогексанов, метилциклогексана и циклогексана.

Основные превращения *p*-ксилола при 400° на 20%-ном никельглиноземном катализаторе под давлением 25 *атм* можно представить следующей схемой:

**Превращения *о*-ксилола.** Исследование превращений о-ксилола проводилось в присутствии образцов мелкодисперсного никеля (30% Ni), отложенного на активированной окиси алюминия, при температурах 400 и 460° и давлениях водорода 25 и 50 *атм*. Свойства катализатов *о*-ксилола приводятся в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что при катализе *о*-ксилола при 460° основной реакцией является гидрогенолиз метильных групп с образованием толуола и бензола.

Таблица 4

**Свойства катализатов *о*-ксилола**

| № опыта | Содержание Ni в катализаторе в % | Давление $H_2$ в *атм* | Температура в °C | Выход катализата в % | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Содержание в катализате ароматических углеводородов в % | | | Состав газа в % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | бензола | толуола | неизмененного о-ксилола | $H_2$ | $CH_4$ |
| 1 | 30 | 25 | 400 | 89,3 | 1,4932 | 0,8615 | — | 8,3 | 60,7 | — | — |
| 2 | 30 | 50 | 400 | 90,1 | 1,4840 | 0,8590 | — | 11,3 | 74,7 | 63,0 | 37,0 |
| 3 | 30 | 25 | 460 | 84,0 | 1,5002 | 0,8736 | 21,4 | 16,1 | 62,5 | 88,0 | 12,0 |

При 400°, наряду с деалкилированием, идет также гидрирование бензольного кольца. Фракции, выделенные из катализатов, полученных в опытах № 1 и 2, содержали наряду с ароматическими и нафтеновые углеводороды; они подвергались хроматографической адсорбции на силикагеле и анализировались при помощи спектров комбинационного рассеяния. В катализате, полученном в опыте № 1, обнаружено 4,7% метилциклогексана и 25% транс-1,2-диметилциклогексана. В катализате опыта № 2 найдено 0,7% циклогексана, 4,2% метилциклогексана, 8% транс-1,2-диметилциклогексана и 1% 1,1-диметилциклогексана.

Основные реакции, идущие при катализе *о*-ксилола под давлением водорода 25 и 50 *атм* и 400°, можно представить следующей схемой:

$$C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2} C_6H_5CH_3 + CH_4$$

$$C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2} C_6H_{10}(CH_3)_2 \text{ (1,2-)} \rightarrow C_6H_{10}(CH_3)_2 \text{ (1,1-)}$$

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{H_2} C_6H_{11}CH_3 \xrightarrow{H_2} C_6H_{12} + CH_4$$

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы каталитические превращения *m*-, *p*- и *о*-ксилолов при температурах, лежащих в интервале 300—460°, и давлениях водорода 25 и 50 *атм* в присутствии никельглиноземного катализатора, содержащего 10, 20 и 30% никеля.

2. Основной реакцией в превращениях изомерных ксилолов при 460° является гидрогенолиз метильных групп с образованием толуола и бензола.

3. При 300 и 400° наряду с деметилированием идет также гидрирование бензольного кольца с образованием диметилциклогексанов, метилциклогексана и циклогексана.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 25.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Hansford, C. G. Myers, A. N. Sachanen, Industr. and Engng. Chem. 37, 7, 671 (1945).
2. B. S. Greensfelder, H. H. Voge, G. M. Good, Industr. and Engng. Chem. 37, 1168 (1945).
3. E. R. Boedeker, W. E. Erner, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3591 (1954).
4. В. И. Каржев, Д. И. Орочко и Е. М. Хейфец, Труды ВНИГИ, т. 2 (1950), стр. 114.
5. Ю. Г. Мамедалиев, А. В. Топчиев, Г. М. Мамедалиев и Г. Н. Сулейманов, Докл. АН СССР 106, 1927 (1956).
6. Н. И. Шуйкин и Н. Г. Бердникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 109.
7. Н. И. Шуйкин и Н. Г. Бердникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 43.
8. Н. И. Шуйкин, Ж. прикл. химии 10, 652 (1937).
9. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1953, 269.
10. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова и Т. П. Юдкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 1067.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*Б. М. МИХАЙЛОВ и Л. С. ПОВАРОВ*

# ПОЛИЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## СООБЩЕНИЕ 3. НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ДИАРИЛПОЛИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Из арилированных полиеновых углеводородов наиболее изучены соединения с фенильными радикалами на концах ненасыщенной цепи, $C_6H_5-$ $-(CH=CH)_n-C_6H_5$. Методы синтеза углеводородов этого типа, представляющих интерес в качестве органических люминофоров, основаны на реакциях с участием коричного альдегида или других более сложных и трудно доступных фенилированных непредельных альдегидов [1]. Эти методы позволяют получать дифенилполиены с умеренными или совсем незначительными выходами. Так, 1,4-дифенилбутадиен-1,3 образуется при конденсации коричного альдегида с фенилуксусной кислотой с выходом 23—25% [2,3]. Для 1,6-дифенилгексатриена-1,3,5 лучшим из описанных в литературе методов является восстановление с цинковой пылью коричного альдегида, сопровождающееся образованием дистирилэтиленгликоля. Гидроксильные группы в этом соединении замещаются далее на йод действием $P_2J_4$, образующийся дийодид распадается на йод и 1,6-дифенилгексатриен-1,3,5, выход которого составляет 15—18%, считая на коричный альдегид [3].

1,8-Дифенилоктатетраен-1,3,5,7 впервые был получен Фиттигом и Баттом [4] из коричного альдегида и натриевой соли янтарной кислоты. Впоследствии Кюн [3] усовершенствовал этот способ и получил углеводород с выходом 16%.

Следующий углеводород этого ряда — 1,10-дифенилдекапентаен-1,3,5,7,9 — получался конденсацией коричного альдегида с дигидромуконовой кислотой с выходом 7% [3]. При использовании более сложных фенилированных альдегидов и кислот, содержащих двойные связи, этим путем получались и более высшие дифенилполиены.

В настоящей работе описывается новый общий метод получения дифенилполиеновых углеводородов, основанный на использовании продуктов конденсации ацеталя бензальдегида с винилэтиловым эфиром. Как нами было показано [5], при этой реакции образуются фенилэтоксиацетали следующей общей формулы:

$$C_6H_5-\left[\begin{matrix}CH-CH_2-\\ |\\ OC_2H_5\end{matrix}\right]_n-CH(OC_2H_5)_2$$

I

Первоначально был исследован путь синтеза дифенилполиеновых углеводородов из фенилэтоксиальдегидов (II), получающихся при омылении соответствующих фенилэтоксиацеталей (I), по схеме:

$$(I)\xrightarrow{H_2O} C_6H_5-\left[\begin{matrix}CH-CH_2\\ |\\ OC_2H_5\end{matrix}\right]_n-CHO \xrightarrow{C_6H_5CH_2MgCl}$$

$$\rightarrow C_6H_5-\left[\begin{matrix}CH-CH_2\\ |\\ OC_2H_5\end{matrix}\right]_n-\underset{OH}{CH}-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow[HBr]{-H_2O;\ -HOC_2H_5} C_6H_5-[CH=CH]_{n+1}-C_6H_5$$

Указанный путь синтеза сначала был испытан на примере получения 1,4-дифенилбутадиена-1,3, и в данном случае привел к положительным результатам. При действии бензилмагнийхлорида на 3-этокси-3-фенилпропаналь (II, $n=1$) был получен с выходом 50% 1-этокси-3-окси-1,4-дифенилбутан (III):

$$C_6H_5-\underset{OC_2H_5}{CH}-CH_2-CHO + C_6H_5CH_2MgCl \rightarrow \underset{(III)}{C_6H_5-\underset{OC_2H_5}{CH}-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-C_6H_5.}$$

Наиболее благоприятные результаты по отщеплению воды и спирта от этоксикарбинола (III) были достигнуты при кипячении его с водно-спиртовым раствором бромистого водорода. Выход 1,4-дифенилбутадиена-1,3 составил при этом 53%:

$$(III) \rightarrow \underset{(IV)}{C_6H_5-CH=CH-CH=CH-C_6H_5}$$

Сравнительно гладко протекала также реакция между бензилмагнийхлоридом и 3,5-диэтокси-5-фенилпропаналем (II, $n=2$), приводя к получению 1,3-диэтокси-5-окси-1,6-дифенилгексана с выходом 58%:

$$C_6H_5-\left[\begin{matrix}CH-CH_2\\ |\\ OC_2H_5\end{matrix}\right]_2-CHO + C_6H_5CH_2MgCl \rightarrow \underset{(V)}{C_6H_5\left[\begin{matrix}CH-CH_2\\ |\\ OC_2H_5\end{matrix}\right]_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-C_6H_5}$$

Однако на следующей стадии синтеза — отщепление от этоксикарбинола (V) воды и спирта — в данном случае встретились затруднения. При кипячении раствора этоксикарбинола (V) в смеси спирта с бромистоводородной кислотой 1,6-дифенилгексатриен-1,3,5 (VI) получался с плохим выходом и наблюдалось образование большого количества смолообразных продуктов.

Поэтому мы обратились к изучению другого пути синтеза дифенилполиеновых углеводородов, заключающемуся в действии бензилмагнийхлорида непосредственно на фенилэтоксиацетали (I) с последующим отщеплением спирта от образующихся дифенилполиэтоксиалканов (VII) по схеме:

$$C_6H_5-\left[\begin{matrix}CH-CH_2\\ |\\ OC_2H_5\end{matrix}\right]_n-CH(OC_2H_5)_2 + C_6H_5CH_2MgCl \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5-\left[\begin{matrix}CH-CH_2\\ |\\ OC_2H_5\end{matrix}\right]_n-\underset{OC_2H_5}{CH}-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{-HOC_2H_5} C_6H_5-(CH=CH)_{n+1}-C_6H_5$$

Реакция этоксиацеталей (I) с бензилмагнийхлоридом проводилась путем смешения реагентов и нагревания смеси после отгонки эфира до 110—140°. В результате получались дифенилполиэтоксиалканы (VII), обычно с примесью продуктов частичного отщепления спирта от них, с выходом от 33 до 70%. Полное отщепление спирта от (VII) осуществлялось также при помощи водно-спиртового раствора бромистого водорода и протекало в данном случае более гладко, чем отщепление воды и спирта от этоксикарбинолов (III, V), приводя к получению дифенилполиеновых углеводородов.

При применении 1,1,3-триэтокси-3-фенилпропана (I, $n=1$) был получен таким путем 1,3-диэтокси-1,4-дифенилбутан (VIII) с выходом 33%.

Кипячение последнего в водно-спиртовом растворе бромистого водорода привело к образованию 1,4-дифенилбутадиена-1,3 с выходом 89%:

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{CH}-CH_2-CH(OC_2H_5)_2+C_6H_5CH_2MgCl\rightarrow C_6H_5-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{CH}-CH_2-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{CH}-CH_2-C_6H_5\rightarrow \quad (IV)$$

При реакции бензилмагнийхлорида с 1, 1, 3, 5-тетраэтокси-5-фенил-пентаном (I, $n=2$) при соотношении реагентов 2:1 получался 1, 3, 5-триэтокси-1,6-дифенилгексан (IX) с выходом 60%. При соотношении реагентов 1:1 выход (IX) составил 70%, считая на вступивший в реакцию этоксиацеталь. При кипячении в водно-спиртовом растворе бромистого водорода соединение (IX) превращается с выходом 52% в 1,6-дифенилгексатриен-1, 3, 5 (VI):

$$C_6H_5-\left[\underset{\displaystyle OC_2H_5}{CH}-CH_2\right]_2-CH(OC_2H_5)_2+C_6H_5CH_2MgCl\rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5\left[\underset{\displaystyle OC_2H_5}{CH}-CH_2\right]_2-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{CH}-CH_2-C_6H_5\rightarrow \quad (IX)$$

$$\rightarrow C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5 \quad (VI)$$

Аналогично, исходя из 1, 1, 3, 5, 7-пентаэтокси-7-фенилгептана (I, $n=3$) был получен 1,8-дифенилоктатетраен-1,3,5,7 (X)

$$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5,$$

а из 1, 1, 3, 5, 7, 9-гексаэтокси-9-фенилнонана (I, $n=4$) получен 1,10-дифенилдекапентаен-1,3, 5, 7, 9 (XI):

$$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$$

Вводя в реакцию с ацеталями (I) вместо бензилмагнийхлорида другие арилметилмагнийгалогениды, описанным методом можно получить несимметричные диарилполиеновые углеводороды.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**1-Этокси-3-окси-1,4-дифенилбутан (III).** К бензилмагнийхлориду, приготовленному из 50,8 *г* (0,4 *мол*) хлористого бензила, 10 *г* (0,4 *г*-атома) магния и 150 *мл* эфира, прибавлялось при перемешивании 35 *г* (0,2 *мол*) 3-этокси-3-фенилпропаналя, растворенного в 100 *мл* эфира. По окончании прибавления реакционная масса нагревалась до кипения в течение 4 час., затем охлаждалась до комнатной температуры, выливалась на лед и подкислялась 7,5% HCl. Эфирный слой отделялся, водный слой экстрагировался эфиром и экстракт присоединялся к эфирному слою. Эфирный раствор продуктов реакции промывался 5%-ным HCl, затем водой, 2%-ным раствором $Na_2CO_3$, снова водой, после чего сушился в течение суток над плавленым $K_2CO_3$. После отгонки эфира добавлялось несколько капель уксусной кислоты и продукт разгонялся в вакууме. Получено 27 *г* 1-этокси-3-окси-1,4-дифенилбутана (III) с т. кип. 170—171° (3,5 *мм*). Выход равен 50% от теорет.; $d_4^{20}$ 1,0506; $n_D^{20}$ 1,5509; найдено *MR* 82,09; вычислено *MR* 81,29

Найдено %: C 80,30; 80,29; H 8,24; 8,26
$C_{18}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 79,96; H 8,20

Несколько завышенное содержание углерода, наблюдавшееся и для других аналогичных соединений, объясняется, по-видимому, частичным отщеплением окси- или этоксигрупп, происходящем при получении и выделении вещества.

**1,3-Диэтокси-5-окси-1,6-дифенилгексан** (V). К бензилмагнийхлориду, приготовленному из 33 *г* (0,26 *мол*) хлористого бензила, 6,3 *г* (0,26 *г*-атома) магния и 100 *мл* эфира, при перемешивании прибавлялось 32,5 *г* (0,13 *мол*) 3,5-диэтокси-5-фенилпропаналя, растворенного в 100 *мл* эфира. По окончании прибавления смесь нагревалась до кипения в течение 5 час. Выделение продукта осуществлялось так же, как описано в предыдущем опыте. При разгонке в вакууме, с добавкой нескольких капель уксусной кислоты, получена фракция с т. кип. 196—199° (4,5 *мм*) в количестве 26 *г* (выход 58,4%), представляющая собой 1,3-диэтокси-5-окси-1,6-дифенилгексан (XV). При повторной разгонке вещество имело т.кип. 175—177° (2 *мм*); $d_4^{20}$ 1,0366; $n_D^{20}$ 1,5313; найдено *MR* 102, 27; вычислено *MR* 101,40

Найдено %: C 77,51; 77,65; H 8,58; 8,56
$C_{22}H_{30}O_3$. Вычислено %: C 77,15; H 8,83

**1,3-Диэтокси-1,4-дифенилбутан** (VII). К бензилмагнийхлориду, приготовленному из 15 *г* (0,12 *мол*) хлористого бензила, 2,9 *г* (0,12 *г*-атома) магния и 150 *мл* эфира, прибавлялось 25 *г* (0,1 *мол*) 1,1,3-триэтокси-3-фенилпропана. Никакой реакции при этом не наблюдалось. При перемешивании и нагревании на глицериновой бане из реакционной смеси был отогнан эфир. При температуре бани 130—140° произошла бурная реакция, и затем затвердевшая смесь нагревалась в течение часа при температуре 150—160°. По охлаждении до комнатной температуры к продукту реакции добавлялось 150 *мл* эфира и производилось разложение 5%-ной HCl. Эфирный слой отделялся, промывался водой, 2%-ным раствором $Na_2CO_3$, снова водой и сушился над плавленым поташом в течение суток. После отгонки эфира продукт разгонялся в вакууме с добавкой нескольких капель уксусной кислоты. Получено 10 *г* 1,3-диэтокси-1,4-дифенилбутана (VII), с т. кип. 146—147° (2 *мм*); выход 33,4% от теорет., $d_4^{20}$ 0,9992; $n_D^{20}$ 1,5280; найдено *MR* 91,96; вычислено *MR* 90,64

Найдено %: C 80,33; 80,53; H 8,61; 8,68
$C_{20}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 80,50; H 8,78

**1, 3, 5-Триэтокси-1,6-дифенилгексан** (VIII). К бензилмагнийхлориду, приготовленному из 25 *г* (0,2 *г*-атома) магния и 150 *мл* эфира, прибавлялось 22 *г* (0,7 *мол*) 1,1,3,5-тетраэтокси-5-фенилпентана и при перемешивании на глицериновой бане отгонялся эфир при постепенном повышении температуры. При температуре бани 110—120° смесь выдерживалась в течение часа и в результате постепенно загустевала. После этого температура была поднята до 130—140° и нагревание продолжалось еще в течение 6 час. (в случае быстрого подъема температуры реакция протекает бурно, с сильным разогреванием). По охлаждении до комнатной температуры к реакционной массе прибавлялось 150 *мл* эфира и производилось разложение 5%-ной HCl. После обычной обработки эфирного слоя эфирный раствор сушился в течение суток над плавленым поташом, эфир отгонялся и продукт фракционировался в вакууме. Было получено 15,5 *г* 1,3,5-триэтокси-1,6-дифенилгексана (VIII) с т. кип. 170—172° (2 *мм*); выход 60% от теорет.; $d_4^{20}$ 0,9936; $n_D^{20}$ 1,5139; найдено *MR* 112, 24; вычислено *MR* 110,76

Найдено %: C 78,22; 78,26; H 9,13; 9,19
$C_{24}H_{34}O_3$. Вычислено %: C 77,80; H 9,25

Завышенное содержание углерода свидетельствует, по-видимому, о час-

тичном отщеплении этоксигруппы, так как реакция проводилась в жестких условиях.

При соотношении реагентов 1 : 1 выход 1,3,5-триэтокси-1,6-дифенилгексана составляет 35%, причем ~50% исходного этоксиацеталя возвращается обратно. С целью исключить бурное течение реакции конденсация осуществлялась так же путем прибавления эфирного раствора бензилмагнийхлорида к нагретому до 130—140° 1,1,3,5-тетраэтокси-5-фенилпентану с одновременной отгонкой эфира; однако выход при этом составил лишь 25% и ~50% непрореагировавшего этоксиацеталя было получено обратно.

**1,4-Дифенилбутадиен-1,3 (IV).** а) 2 *г* 1-этокси-3-окси-1,4-дифенилбутана (III) растворялись в 50 *мл* этилового спирта, и к раствору добавлялось 20 *мл* 45%-ной бромистоводородной кислоты. Раствор нагревался до кипения с обратным холодильником в течение 3 час. После охлаждения выделившиеся кристаллы отфильтровывались, и фильтрат подвергался дальнейшему кипячению в течение 18—20 час., причем через каждые 5—6 час. смесь охлаждалась и фильтровалась. Кристаллы промывались на фильтре небольшим количеством спирта. Всего было получено 0,8 *г* (выход 53%) 1,4-дифенилбутадиена-1,3 (IV), имевшего после перекристаллизации из спирта т. пл. 150—152°. Литературные данные [3]: т. пл. 152°.

б) 5 *г* 1,3-диэтокси-1,4-дифенилбутана растворялись в смеси 125 *мл* этилового спирта и 50 *мл* 45%-ной бромистоводородной кислоты. Раствор кипятился в течение 3 час., охлаждался, выпавшие кристаллы отфильтровывались. Фильтрат подвергался дальнейшему кипячению до прекращения выделения кристаллов.

Чтобы уменьшить растворимость кристаллов в водно-спиртовой смеси, к фильтрату добавлялась небольшими порциями бромистоводородная кислота. После промывки кристаллов на фильтре 15 *мл* спирта получено 3,1 *г* (выход 89%) 1,4-дифенилбутадиена-1,3, который после перекристаллизации из уксусной кислоты имел т. пл. 151—152°.

**1,6-Дифенилгексатриен-1,3,5 (VI).** а) 3 *г* 1,3-диэтокси-5-окси-1,6-дифенилгексана растворялись в смеси 75 *мл* спирта с 30 *мл* 45%-ной бромистоводородной кислоты. Реакция проводилась так же, как и в случае отщепления спирта и воды от 1-этокси-3-окси-1,4-дифенилбутана. В результате были получены пропитанные смолой кристаллы, которые после промывки на фильтре 5 *мл* холодного ацетона дали 0,23 *г* (выход 11,3%) 1,6-дифенилгексатриена-1,3,5 золотисто-желтого цвета, имевшего после перекристаллизации из ацетона т. пл. 197—198°.

б) 16 *г* 1,3,5-триэтокси-1,6-дифенилгексана растворялись в 325 *мл* спирта, и к раствору добавлялось 75 *мл* 45%-ной бромистоводородной кислоты. Реакция велась так же, как и в случае 1,3-диэтокси-1,4-дифенилбутана. Выделенные кристаллы, содержащие смолу, промывались на фильтре 25—30 *мл* холодного ацетона и высушивались. В результате получено 5,02 *г* 1,6-дифенилгексатриена-1,3,5 (выход 52,3%), который после перекристаллизации из ацетона и хлороформа обладал золотисто-желтой окраской и плавился при 198,5—200,5°. После хроматографии на окиси алюминия (в бензольном растворе) вещество имело бледно-желтую окраску и т. пл. 199—200,5°. По литературным данным наивысшая т. пл. 202° [6].

**1,8-Дифенилоктатетраен-1,3,5,7 (X).** К 0,2 *мол* бензилмагнийхлорида прибавлялось 30 *г* (0,075 *мол*) 1,1,3,5,7-пентаэтокси-7-фенилгептана. Эфир отгонялся, и смесь нагревалась на глицериновой бане до 110—115°. При этой температуре происходила бурная реакция с большим выделением тепла, в результате чего смесь затвердела. Нагревание было продолжено еще 30 мин. при температуре 130—140°, затем смесь охлаждалась до комнатной температуры, разбавлялась 5%-ной HCl. Эфирный слой обрабатывался обычным способом. При фракционированной перегонке была

получена фракция с т. кип. 189—193° (2 *мм*) в количестве 14 *г*. Выделить в чистом виде 1,3,5,7,-тетраэтокси-1,8-дифенилоктан не удалось, полученная же фракция представляла, по-видимому, смесь этого вещества с продуктами частичного отщепления элементов спирта.

3 *г* фракции с т. кип. 189—193° (2 *мм*) растворялись в смеси 90 *мл* спирта с 30 *мл* 45%-ной бромистоводородной кислоты, и раствор кипятился. В результате получено 0,67 *г* 1,8-дифенилоктатетраена-1,3,5,7 (выход 38,3%), который после перекристаллизации из хлороформа и хроматографии на окиси алюминия представлял собой зеленовато-желтые блестящие кристаллы с т. пл. 227—229°. По литературным данным [3] т. пл. 232°.

**1,10-Дифенилдекапентаен-1,3,5,7,9** (XI). К эфирному раствору 0,2 *мол* бензилмагнийхлорида прибавлялось 25 *г* (0,05 *мол*) 1,1,3,5,7,9-гексаэтокси-9-фенилнонана (I, $n = 4$). Реакция проводилась так же, как и в предыдущем случае. При фракционированной перегонке выделена фракция с т. кип. 197—210° (2,5 *мм*) в количестве 11 *г*, представлявшая собой смесь 1,1,5,7,9-пентаэтокси-1,10-дифенилдекана с продуктами частичного отщепления спирта от него.

1,5 *г* фракции с т. кип. 197—210° (2,5 *мм*) растворялись в смеси 45 *мм* спирта и 15 *мл* бромистоводородной кислоты. В результате кипячения в течение 18 час. с периодическим отделением выделявшихся кристаллов получено 0,31 *г* (выход 37,4%) 1,10-дифенилдекапентаена-1,3,5,7,9 (XI) в виде оранжевых кристаллов с т. пл. 250,5—251° (из хлороформа.). По литературным данным [3] т. пл. 253°.

## ВЫВОДЫ

1. При действии бензилмагнийхлорида на фенилполиэтоксиалканы

$$C_6H_5\left[\begin{matrix}CH - CH_2 -\\ |\\ OC_2H_5\end{matrix}\right]_n - CH(OC_2H_5)_2$$

образуются дифенилполиэтоксиалканы $C_6H_5\left[\begin{matrix}CH - CH_2\\ |\\ OC_2H_5\end{matrix}\right]_{n+1} - C_6H_5$

2. Последние действием водно-спиртового раствора бромистого водорода превращаются в дифенилполиеновые углеводороды.

3. При действии бензилмагнийхлорида на фенилэтоксиальдегиды

$$C_6H_5\left[\begin{matrix}CH - CH_2\\ |\\ OC_2H_5\end{matrix}\right]_n - CHO$$

получаются дифенилоксиполиэтоксиалканы $C_6H_5\left[\begin{matrix}CH-CH_2\\ |\\ OC_2H_5\end{matrix}\right]_n\begin{matrix}-CH-CH_2-C_6H_5,\\ |\\ OH\end{matrix}$

превращающиеся под влиянием водно-спиртового раствора бромистого водорода в дифенилполиеновые углеводороды.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3. VI. 1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Kuhn, Angew. Chemie 50, 703 (1937).
2. J. Thiele, K. Schleussner, Ann. chimie **306**, 198 (1899).
3. R. Kuhn, A. Winterstein, Helv, chim. acta **11**, 98 (1928).
4. R. Fittig, L. Batt, Ann. chimie **331**, 160 (1904).
5. Б. М. Михайлов и Л. С. Поваров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1239.
6. E. Müller, Y. Dammerau, Ber. **70B**, 2561 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. В. БОГДАНОВА и Г. К. КРАСИЛЬНИКОВА*

# ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ДИАЦЕТИЛЕНА

## СООБЩЕНИЕ 2. НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКОКСИБУТАНОВ И ПОЛУЧЕНИЕ 1-АЛКОКСИБУТАДИЕНОВ-1,3

В предыдущих сообщениях [1—3] было описано получение алкокси- и феноксиалканов из различных виниловых эфиров и ацеталей ацетальдегида. Представлялось интересным изучить некоторые свойства этих соединений.

Из работ Мейера [4], Флайга [5] и других [6] известно, что некоторые низшие 1,1,3-триалкоксибутаны способны к газофазному термическому распаду под влиянием различных контактов (активный глинозем, фосфаты Na, Mg и Al, сульфаты Al, Mg, силикагель и др.). При этом распаде были получены 1,3-диэтоксибутен-1 и 1-метокси- и 1-этоксибутадиены-1,3. Кроме описанного способа 1-алкоксибутадиены-1,3 могут быть получены и другими способами. Так, Вихтерле [7] получал низшие 1-алкоксибутадиены-1,3 пиролизом и отщеплением HCl от соответствующих ацеталей β-хлорбутиральдегида, но выход конечных продуктов был не всегда удовлетворителен. Позже Вихтерле и Прохазка [8] получили 1-этоксибутадиен-1,3 из винилацетилена и спирта нагреванием со щелочью в автоклаве. Судя по патентным данным [9], 1-алкоксибутадиены-1,3 можно получать также из ацеталей кротонового альдегида пиролизом их над алюминиевым катализатором. 1-Алкоксибутадиены-1,3 представляют значительный интерес в синтетической химии, однако перечисленные выше способы их получения часто не дают хороших выходов* или не могут быть распространены на бутадиены, содержащие высшие и циклические оксигруппы. Нами было показано [3], что получаемые из диацетилена и спиртов этинилвиниловые эфиры способны к частичному гидрированию с образованием 1-алкоксибутадиенов-1,3 по схеме (I)

$$CH \equiv C - CH = CH - OR \xrightarrow{H_2} CH_2 = CH - CH = CH - OR$$

$$R = C_4H_9\ (I);\quad C_6H_{11}\ (II);\quad C_{10}H_{17}\ (III) \qquad (1)$$

Эта реакция может быть использована для синтеза 1-алкоксибутадиенов-1,3, дающего возможность с хорошим выходом получать бутадиены, содержащие также высшие и циклические радикалы.

В настоящем сообщении приводятся данные по изучению распада синтезированных нами 1,1,3-триоксибутанов, описываются некоторые превращения продуктов термического распада их, а также описывается предлагаемый способ синтеза 1-алкоксибутадиенов-1,3.

---

* Например проведенный нами, по Флайгу [5], термический распад 1,1,3-трибутоксибутана в паровой фазе над монофосфатом натрия сопровождался выходом лишь 26% 1-бутоксибутадиена-1,3.

Заметный термический распад трибутоксибутана начинается $\sim 200°$ и сопровождается выделением бутилового спирта, 1,3-дибутоксибутена-1(IV), его димера и частично полимеризующегося 1-бутоксибутадиена-1,3(I).

1-Бутоксибутадиен-1,3 (I) был выделен также при термическом разложении 1,3-дибутоксибутена-1 (IV), что свидетельствует о ступенчатости этой реакции и дает возможность считать справедливой следующую схему распада для 1,1,3-триоксибутанов:

$$CH_3-CH(OR)-CH_2-CH(OR')_2 \xrightarrow{t°} CH_3-CH(OR)-CH=CH-OR' + R'OH \quad (2)$$

где R и $R' = C_4H_9$ (IV); $R = C_6H_5$ и $R' = C_4H_9$ (V)

$$CH_3-CH(OR)-CH=CH-OR' \xrightarrow{t°} CH_2=CH-CH=CH-OR' + ROH, \quad (3)$$

где $R' = C_4H_9$ (I). Полученный при распаде трибутоксибутана 1,3-дибутоксибутен-1 (IV) можно рассматривать как β-замещенный винилбутиловый эфир. И в самом деле, ему присущи некоторые свойства простых виниловых эфиров; он гидролизуется с отщеплением алкоксигруппы в γ-положении, образуя винилацетальдегид (VI), и жадно присоединяет газообразный хлористый водород с образованием α-хлор-γ-бутоксидибутилового эфира (VII):

$$CH_3-CH(OC_4H_9)-CH=CH-OC_4H_9 + H_2O \rightarrow \underset{(VI)}{CH_2=CH-CH_2-CHO} + 2C_4H_9OH. \quad (4)$$

$$CH_3-CH(OC_4H_9)CH=CH-OC_4H_9 + HCl \rightarrow \underset{(VII)}{CH_3-CH(OC_4H_9)-CH_2-CHCl-OC_4H_9}. \quad (5)$$

Хлор в α-хлор-γ-бутоксидибутиловом эфире обладает значительно меньшей подвижностью, чем хлор в незамещенных α-хлордиалкиловых эфирах. Так, гидролиз его при нагревании до 100° в течение 1,5 час. протекает лишь на 23%, в течение 21 час.—на 86%. Гидрирование 1,3-дибутоксибутена-1, проведенное в обычных условиях, сопровождалось отщеплением спирта и не привело к образованию дибутоксибутана. Что касается 1-алкоксибутадиенов-1,3, то выходы их при термическом распаде триалкоксибутанов так невелики, что для своих исследований мы пользовались методом частичного гидрирования этинилвинилалкиловых эфиров, которое протекает при комнатной температуре в растворе метанола над $Pd(CaSO_4)$. Замедление поглощения водорода после насыщения тройной связи настолько отчетливо, что дает возможность остановить реакцию в момент, обеспечивающий выход 80—90% 1-алкоксибутадиена-1,3. Следующие две молекулы водорода присоединяются с большой скоростью.

Из превращений 1-алкоксибутадиенов-1,3 известно, что они вступают в диеновый синтез [5, 7]. Так, Флайг [5] провел конденсацию 1-этоксибутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом, а Фармило и Никольс [6] применили для этой реакции 1-метоксибутадиен-1,3 и показали, что в эту конденсацию вступает только транс-изомер и что это обстоятельство может быть использовано для разделения геометрических изомеров 1-метоксибутадиена-1,3. Однако конденсации всегда сопутствует гетерополимеризация. Проведенная нами конденсация 1-циклогексоксибутадиена-1,3 (II) с малеиновым ангидридом кроме образования аддукта сопровождалась сополимеризацией ангидрида с бутадиеном, в результате чего был выделен сополимер, по-видимому, регулярного строения

$$CH_2=CH-CH=CH-OC_6H_{11} + \begin{matrix} CH-CO \\ \| \quad\quad \rangle O \\ CH-CO \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH-OC_6H_{11} \\ CH \quad CH-CO \\ \| \quad\quad\quad\quad \rangle O \\ CH \quad CH-CO \\ CH_2 \end{matrix} \quad (6)$$

В результате конденсации 1-алкоксибутадиенов-1,3 с кротоновым альдегидом были получены метилалкокситетрагидробензальдегиды

$$CH_2=CH-CH=CH-OR+CH_3-CH=CH-CHO \rightarrow \text{(цикл: } CH-OR,\ HC=CH,\ CH-CH_3,\ CH-CHO,\ CH_2) \quad (7)$$

$R=C_6H_{11}$ (IX); $R=C_4H_9$ (X)

Кроме термического распада 1,1,3-триалкоксибутанов мы более подробно изучили условия гидролитического расщепления этих соединений.

Ранее [1] было показано, что гидролитическое расщепление 1,1,3-триоксибутанов протекает легко. Так, при гидролизе 1,1,3-трибутоксибутана (X) и 1,1-дибутокси-3-феноксибутана (XI) были выделены 3-бутоксибутаналь (XII) и 3-феноксибутаналь (XIII) соответственно:

$$CH_3-CH(OR)-CH_2-CH(OR')_2+H_2O \rightarrow CH_3-CH(OR)-CH_2-CHO+2ROH \quad (8)$$

R и $R'=C_4H_9$ (X); $R'=C_4H_9$; $R=C_6H_5$ (XI); $R=C_4H_9$ (XII); $R=C_6H_5$ (XIII)

Оказалось, что при более продолжительном нагревании гидролиз сопровождается отщеплением молекулы спирта и образованием винилацетальдегида (XIV)

$$CH_3-CH(OR)-CH_2-CHO \rightarrow CH_2=CH-CH_2-CHO+ROH \ldots \quad (9)$$

Это обстоятельство свидетельствует о непрочной связи алкоксигруппы в альдегиде в β-положении по сравнению с триалкоксибутаном, в котором эта группа отщепляется лишь при продолжительном нагревании до 220°.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Термический распад 1,1,3-трибутоксибутана

46,3 *г* 1,1,3-трибутоксибутана помещались в колбу Фаворского. С 30-*см* елочным дефлегматором, соединенным с холодильником, колба нагревалась на сплаве Вуда до 240—280° при медленном отборе дистиллата. После окончания нагревания дистиллат (33,8 *г*) и остаток (11,2 *г*) подвергались фракционированию. После нескольких перегонок были выделены следующие продукты: а) бутиловый спирт, т. кип. 116—117°; $n_D^{20}$ 1,3990; $d_4^{20}$ 0,8164; б) 1-бутоксибутадиен-1,3 (1) (~4 *г*), т. кип. 45—46° (10 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4560; $d_4^{20}$ 0,8210. Литературные данные: т. кип. 53° (13 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4530; $d_4^{20}$ 0,8236 [10]; т. кип. 53° (13 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4620; $d_4^{20}$ 0,8236 [7]; т. кип. 55,5—55,8° (16 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4578 [9]. в) 1,3-Дибутоксибутен-1 (IV) (~10 *г*), т. кип. 105—106° (17 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4230; $d_4^{20}$ 0,8541; найдено *MR* 59,72; вычислено для $C_{12}H_{24}O_2$ *MR* 60,43; найдено *M* 183,0; 182,0; вычислено *M* 200,31

Найдено %: C 72,27; 72,14; H 12,24; 12,17
$C_{12}H_{24}O_2$. Вычислено %: C 71,99; H 12,08

Выделено также ~10 *г* продукта, соответствующего димеру дибутоксибутена (IV) с т. кип. 104—105° (1 *мм*); $n_D^{18}$ 1,4320; $d_4^{20}$ 0,8795; найдено *MR* 118,10; вычислено для $C_{24}H_{48}O_4$ *MR* 117,33; найдено *M* 345,1; вычислено *M* 400,6

Найдено %: C 71,23; 71,11; H 12,04; 11,96
$C_{24}H_{48}O_4$. Вычислено %: C 71,99; H 12,08

Выходы выделенных продуктов зависят от времени нагревания и температуры.

### Распад 1,3-дибутоксибутена-1

В условиях предыдущего опыта (температура сплава Вуда 130°) из 5 *г* дибутоксибутена выделено: а) 0,41 *г* бутанола с т. кип. 116—117°; $n_D^{20}$ 1,3990; б) 1,0 *г* (30,0% от теорет.) 1-бутоксибутадиена-1,3 (I) с т. кип. 45° (10 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4590; $d_4^{20}$ 0,8230 и в) 3,0 *г* исходного 1,3-дибутоксибутена с т. кип. 83° (10 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4220.

### Термический распад 1-бутокси-1,3-дифеноксибутана

16 *г* бутоксидифеноксибутана [т. кип. 158—159° (1 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5175] нагревались в колбе с обратным холодильником в течение 9 час. при температуре 260—280°. При перегонке получено:

| | | |
|---|---|---|
| Фр. I, т. кип. | 76—81° (18 *мм*); | 0,41 *г* |
| Фр. II, т. кип. | 145—162° (2 *мм*); | 11,3 *г* |
| Фр. III, т. кип. | 174—192° (2 *мм*); | 1,27 *г* |
| Остаток | | 2,2 *г* |

Фракция I — фенол с т. пл. 41°. Из фракции II выделено 10,5 *г* исходного продукта с т. кип. 159—160° (2 *мм*). Фракция III по константам и составу соответствовала димеру 1-бутокси-3-феноксибутена-1 (V) с т. кип. 192° (2 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5090; $d_4^{20}$ 1,0212; найдено *MR* 128,90; вычислено для $C_{28}H_{40}O_4$ 6 F *MR* 129,13; выход 12,4% от теорет.

Найдено %: С 75,90; 75,95; Н 8,96; 9,07
$C_{14}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 76,32; Н 9,14

### Гидролиз 1,1,3-трибутоксибутана

Смесь 4,5 *г* трибутоксибутана (X) и 10 *мл* 2%-ной HCl кипятилась в колбе с обратным холодильником в течение 3 час. После сушки верхнего слоя гидролизата над сульфатом натрия от него был отогнан бутиловый спирт 3 *г* (86% от теорет.) и винилацетальдегид (XIV) (т. кип. 102—103°), 2,4-динитрофенилгидразон которого плавился при 177°.

### Гидролиз 1,3-дибутоксибутена-1

4 *г* дибутоксибутена (IV) и 15 *мл* 2%-ной HCl кипятились в течение 2 час. Из масляного слоя отогнано 2,2 *г* (78,2% от теорет.) фракции с т. кип. 100—110°, содержащей в основном винилацетальдегид (VI), из которого был получен 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 177—178°

Найдено %: С 48,00; 47,97; Н 4,03; 4,09; 22,61; 22,51
$C_{10}H_{10}O_4N_4$. Вычислено %: С 48,00; Н 4,03; 22,38

### Гидрирование 1,3-дибутоксибутена-1 (IV)

7,7 *г* свежеперегнанного дибутоксибутена в 25 *мл* метилового спирта гидрировались над окисью платины в утке, при комнатной температуре и затем при 30—35°. Поглощено 396 *мл* водорода (теорет. 800 *мл*). После фильтрования и отгонки метанола выделено:

| | | |
|---|---|---|
| Фр. I, т. кип. | 34—39° (13 *мм*); | 2,35 *г* |
| Фр. II, т. кип. | 42—61° (16 *мм*); | 1,85 *г* |
| Фр. III, т. кип. | 90—110° (18 *мм*); | 2,40 *г* |

Фракция I представляла собой бутиловый спирт с т. кип. 30—32° (12 *мм*); $n_D^{20}$ 1,3990. Фракция II после обработки металлическим натрием обладала приятным запахом, имела т. кип. 59° (18 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4070 и являлась, вероятно, дибутиловым эфиром с примесью бутанола, очистить от которого

полностью не удалось. Фракция III в основном содержала исходный дибутоксибутен с т. кип. 106—108° (18 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4240; $d_4^{20}$ 0,8542. Гидрирование дибутоксибутена в растворе серного эфира при комнатной температуре над окисью платины также сопровождалось поглощением лишь половины от теоретического количества водорода и выделением бутанола.

### Присоединение HCl к 1,3-дибутоксибутену-1

12,5 *г* дибутоксибутена (IV) при перемешивании насыщались сухим HCl при —8—5° в течение 1,5 час. При разгонке выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 82—110° (12 *мм*); 5,3 *г*
Фр. II, т. кип. 110—123° (12 *мм*); 0,1 *г*
Фр. III, т. кип. 123—129° (12 *мм*); 7,0 *г*
Остаток 0,7 *г*

Фракция I представляла собой смесь не вошедшего в реакцию дибутоксибутена, небольшого количества бутилового спирта и винилацетальдегида (фр. 102—103°), семикарбазон которого не давал депрессии температуры плавления смешанной пробы с чистым препаратом и плавился при 182°. Фракция III состояла из α-хлор-γ-бутоксидибутилового эфира (VII), имевшего следующие константы: т. кип. 114—117° (9 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4300; $d_4^{20}$ 0,9292; найдено *MR* 65,83; вычислено для $C_{12}H_{25}O_2Cl$ *MR* 65,77; выход 50% от теорет.

### Гидролиз α-хлор-γ-бутоксибутилового эфира (VII)

Навеска α-хлорэфира и 25 *мл* дистиллированной воды нагревались в запаянной ампуле на кипящей водяной бане. Количество образовавшегося при гидролизе HCl определялось титрованием гидролизата 0,1*N* NaOH [11]. Данные гидролиза показаны в таблице.

| № опыта | Навеска α-хлорэфира в *г* | Время нагревания в часах | Израсходовано 0,1 *N* NaOH в *мл* | Количество в % от теорет. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,3074 | 1,5 | 2,73 | 23,0 |
| 2 | 0,3508 | 11 | 12,30 | 83,0 |
| 3 | 0,5215 | 21 | 20,90 | 86,3 |

### Получение 1-алкоксибутадиенов-1,3 из этинилвиниловых эфиров

а) 7,2 *г* этинилвинилциклогексилового эфира подвергалось частичному гидрированию в «утке» при комнатной температуре над палладием, осажденным на сернокислом кальции. В течение 8 час. поглощено 1000 *мл* водорода (теоретически необходимо 1050 *мл*). Разгонкой выделено 6,6 *г* (89,5% от теорет.) 1-циклогексоксибутадиена-1,3 (II) с т. кип. 66,5—69,5° (6 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4900; $d^{20}{}_4$ 0,9052; найдено *MR* 47,53; вычислено для $C_{10}H_{16}O_2F$ *MR* 46,90

Найдено %: C 78,23; 78,26; H 10,56; 10,42
$C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: C 78,87; H 10,59

б) В аналогичных условиях из этинилвинилбутилового эфира был получен с выходом 78,6% от теорет. 1-бутоксилбутадиен-1,3 (1) с т. кип. 49—52° (16 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4573; $d_4^{20}$ 0,8226 (константы — см. выше).

в) Из этинилвинил-β-декалилового эфира был получен с выходом 80,0% от теорет. 1-β-декалоксибутадиен-1,3 (III) с т. кип. 108—110,4°

(2 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5040; $d_4^{20}$ 0,9533; найдено *MR* 64,07; вычислено для $C_{14}H_{22}O2F$ *MR* 63,16

Найдено %: C 81,29; 81,50; H 10,81; 10,71
$C_{14}H_{22}O$. Вычислено %: C 81,48; H 10,75

Все выделенные алкоксибутадиены показывали отрицательную реакцию на тройную связь с реактивом Иолосвая.

### Конденсация 1-циклогексоксибутадиенов-1,3 с малеиновым ангидридом

4 *г* 1-циклогексоксибутадиена, 4 *г* свежеперегнанного малеинового ангидрида (в молях 1 : 1,5) и 1 *мг* метиленовой сини были растворены в 100 *мл* бензола. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 1 часа. Из раствора метиловым спиртом было высажено 4,8 *г* (73% от теорет.) полимерного продукта, трудно растворимого в серном эфире. После повторного переосаждения и сушки полимер спекался при 220° и оказался сополимером 1-циклогексоксибутадиена-1,3 и малеинового ангидрида (в мол. 1 : 1) с высоким молекулярным весом

Найдено %: C 67,28; 67,36; H 7,53; 7,42
$(C_{14}H_{18}O_4)_n$. Вычислено %: C 67,19; H 7,28

После высаживания сополимера от фильтрата был отогнан метиловый спирт и выделено 1,8 *г* монометилового эфира малеиновой кислоты с т. кип. 121—122° (5 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4650

Найдено %: C 46,35; 46,21; H 4,56; 4,55
$C_5H_6O_4$. Вычислено %: C 46,15; H 4,65

В литературе в чистом виде не получен [12].

Выделено 0,8 *г* аддукта (VIII) малеинового ангидрида с 1-циклогексоксибутадиеном; т. кип. 170° (5 *мм*); т. пл. 89—91° (кристаллы из петролейного эфира)

Найдено %: C 67,95; 68,10; H 7,40; 7,35
$C_{14}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 67,19; H 7,28

### Конденсация 1-алкоксибутадиенов-1,3 с кротоновым альдегидом

1,2 *г* 1-циклогексоксибутадиена (II) и 3 *г* кротонового альдегида было запаяно в ампулу, которая нагревалась до 145—150° в течение 4 час. При перегонке смеси выделено 1,2 *г* (67,8% от теорет.) метилциклогексокситетрагидробензальдегида (IX) с т. кип. 116—116,5° (6 *мм*); 77° (2 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4905; $d_4^{20}$ 0,9907; найдено *MR* 64,93; вычислено для $C_{14}H_{22}O_2 2F$ *MR* 65,37

Найдено %: C 74,84; 74,78; H 9,93; 9,72
$C_{14}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 75,56; H 9,97

В условиях предыдущего опыта из 1,2 *г* 1-бутоксибутадиена-1,3 и 2 *г* кротонового альдегида получено 0,98 *г* метилбутокситетрагидробензальдегида (X) (52,4% от теорет.) с т. кип. 80—82° (2 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4637; $d_4^{20}$ 0,9496. По литературным данным [7]: т. кип. 127—129° (13 *мм*) $n_D^{20}$ 1,4629; $d_4^{20}$ 0,9487.

### ВЫВОДЫ

1. Изучались условия гидролитического и термического распада 1,1,3-триалкоксибутанов. На примере трибутоксибутана и бутоксидифеноксибутана показано, что термический распад их может протекать и без ката-

лизатора, ступенчато с постепенным отщеплением молекул спирта. Выделены 1,3-дибутоксибутен-1,1-бутокси-3-феноксибутен-1 и 1-бутоксибутадиен-1,3.

2. Предложен способ получения с хорошим выходом 1-алкоксибутадиенов-1,3 на основе простых этинилвиниловых эфиров, пригодный для высших алкоксибутадиенов. Получены 1-бутокси-, 1-циклогексокси- и 1-β-декалоксибутадиены-1,3.

3. Исследованы некоторые химические свойства 1,3-бутоксибутена-1 и 1-циклогексоксибутадиена-1,3, доказывающие их строение.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
31.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, Докл. АН СССР 100, 89 (1955).
2. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский и Г. К. Красильникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 387.
3. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. К. Красильникова, Докл. АН СССР 114, 1250 (1957).
4. G. Meier, Ber. 76, 1016 (1943); 77, 108 (1944).
5. W. Flaig, Liebigs Ann. Chem. 568, 1 (1950).
6. Ch. G. Farmilo, R. V. V. Nicholls, Canad. J. Research. 28, 689 (1950).
7. O. Wichterle, Collection of Czechoslovak Chem. Comm. 10, 497 (1938).
8. O. Wichterle, J. Prochazka, Chem. Listy 36, 278 (1942).
9. R. H. Saunders, Амер. пат. 2573678 (1951); Chem. Abstrs. 46, 4562h.
10. R. J. Hoaglin, D. H. Hirsh, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3468 (1949).
11. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, Ж. аналит. химии 8, 231 (1953).
12. R. Anschütz, Ann. 461, 190 (1928).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

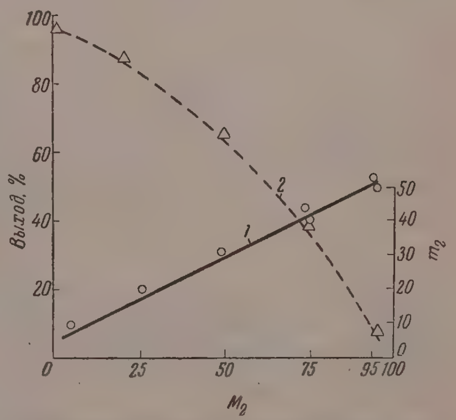
1959, № 2

*А. М. ХОМУТОВ и М. А. МАМЕДОВ*

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## СООБЩЕНИЕ 9. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛИЗОПРОПИЛОВОГО ЭФИРА С МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Простые виниловые эфиры в реакциях сополимеризации проявляют свойства, которые не находят объяснения в рамках современной теории сополимеризации. Например, согласно этой теории, приписывают нулевую относительную активность радикалам простых виниловых эфиров, и отсюда делают вывод о том, что простые виниловые эфиры не способны к полимеризации по радикальному механизму [1]. Между тем имеются данные, что простые виниловые эфиры полимеризуются по радикальному механизму с образованием полимерной цепи [2]. Одновременно простые виниловые эфиры при сополимеризации ведут себя как вещества, которым свойственна реакция гетерополимеризации [3], т. е. в этом случае они не дают роста полимерной цепи со своими молекулами. Такой вывод основан на том, что в сополимерах не установлено звеньев простых виниловых эфиров более 50 мол. % [4]. Но имеющиеся данные нельзя считать окончательными, так как не использованы все возможности для обеспечения максимального вхождения простых виниловых эфиров в сополимер. Например при определении относительной активности радикалов простых виниловых эфиров реакция сополимеризации проведена при неглубоких превращениях (10—20%) исходных мономеров [5]. Одним из нас показано, что и при максимально глубоких превращениях не установлено в сополимерах звеньев простых виниловых эфиров более 50% [6]. В указанных превращениях не использованы оптимальные концентрации исходных мономеров простых виниловых эфиров.




Зависимость между концентрацией исходных мономеров, составом (*1*) и выходом (*2*) сополимеров ($m_2$ — содержание звеньев в сополимере в молярных процентах; $M_2$ — содержание винилизопропилового эфира в реакционной среде в молярных процентах)

Влияние концентрации исходных мономеров на состав сополимеров отмечалось неоднократно в литературе [7]. В настоящей статье изложены данные исследований сополимеризации, при которой простой виниловый эфир (винилизопропиловый) взят в количестве 95 мол.%. Вторым более активным мономером являлся метиловый эфир акриловой кислоты [8]. Реакция сополимеризации изучалась при различных молярных соотношениях исходных мономеров. В качестве инициаторов применялись: перекись

бензоила и динитрил азоизомасляной кислоты. Реакция сополимеризации продолжалась до максимального использования исходных мономеров. В результате подтверждена [9] следующая зависимость между концентрацией исходных мономеров, составом и выходом сополимеров: с увеличением молярной доли простых виниловых эфиров в реакционной среде падают выходы и одновременно увеличивается количество их звеньев в сополимере (фигура). На фигуре показано, что сополимеры не содержат звеньев простых виниловых эфиров более 50%. Таким образом, при большом избытке винилизопропилового эфира в реакционной среде получаются сополимеры, по-видимому, с регулярно чередующимися звеньями [10]. Это дает основание представить механизм сополимеризации с участием простых виниловых эфиров в следующем виде. При распаде инициатора образующиеся радикалы взаимодействуют с активным метилакрилатом, в результате этого получается сложный радикал:

$$R - CH_2 - \underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}} - \ldots ,$$

к которому дальнейшее присоединение мономеров будет определяться концентрацией исходных мономеров в реакционной среде. При избытке в реакционной среде более активного мономера рост цепи сначала происходит за счет этого мономера:

$$R - CH_2 - \underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}} - \ldots$$

Однако такой рост цепи может происходить лишь до определенного предела, по-видимому, до установления некоторого равновесия между не вошедшими в реакцию исходными мономерами. Как только смещается это равновесие, концентрация простого винилового эфира начинает повышаться и наблюдается присоединение его к растущей цепи сополимера:

$$R - \left[ - CH_2 - \underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}} - \right]_n - CH_2 - \underset{\displaystyle OCH(CH_3)_2}{\underset{|}{CH}} - \ldots$$

При этом происходит либо дальнейшее присоединение молекулы активного мономера, если еще полностью он не израсходован, в этом случае рост цепи продолжается или же происходит обрыв цепи. Когда в реакционной среде заведомо взят значительный избыток менее активного мономера, образующийся сложный радикал активного мономера вынужден присоединять менее активный мономер:

$$R - CH_2 - \underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle OCH(CH_3)_2}{\underset{|}{CH}} - \ldots$$

при этом на конце цепи свободная валентность простого винилового эфира присоединяет молекулу активного мономера. По-видимому, в данном случае рост цепи сопровождается регулярным чередованием звеньев:

$$R - CH_2 - \underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle OCH(CH_3)_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle OCH(CH_3)_2}{\underset{|}{CH}} -$$

Возможно также, что свободная валентность простого винилового эфира присоединяет свой мономер, поскольку в реакционной среде имеется его избыток, т. е. сказывается закон действующих масс. В этом случае рост цепи прекращается быстрее и тем самым получаются сополимеры с более низким молекулярным весом. Это подтверждается величиной относительной вязкости сополимеров: с ростом молярных долей винилизопропилового эфира в реакционной среде относительная вязкость сополимеров падает.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные мономеры применялись свежеперегнанные и характеризовались следующими показателями: метиловый эфир акриловой кислоты: т. кип. 80°, 35° (120 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4040; $d_4^{20}$ 0,9528; винилизопропиловый эфир: т. кип. 54—55°; $n_D^{20}$ 1,3856; $d_4^{20}$ 0,7518.

Сополимеризация проводилась в стеклянных запаянных ампулах при температуре 60±1°. Реакция протекала непрерывно в течение 24 час. В качестве инициаторов применялись перекись бензоила и динитрил азоизомасляной кислоты. После окончания реакции ампулы охлаждались при 0°. Продукты реакции растворялись в ацетоне. Сополимеры осаждались н. гептаном и обрабатывались до отсутствия качественной реакции на двойную связь. Полученные сополимеры сушились до постоянного веса в вакууме при температуре 35—40°. С целью проверки способности применяемых мономеров к полимеризации по свободно-радикальному механизму ставились некоторые контрольные испытания исходных мономеров.

**Сополимеризация винилизопропилового эфира с метилакрилатом в присутствии перекиси бензоила.** Для сополимеризации брались 2,5 *г* (0,029 *мол*) винилизопропилового эфира и 2,5 *г* (0,029 *мол*) метилакрилата. Условия реакции, очистка сополимера и сушка описаны выше. Сополимер анализировался на содержание сложной эфирной группы метилакрилата по следующей методике: навеска (~0,1 *г*) сополимера точно взвешивается и растворяется в бензоле. Затем к раствору добавляется 10 *мл* 0,2 *N* спиртового раствора щелочи и смесь нагревается с обратным холодильником в течение полутора часов. После этого добавляется 0,5 *мл* ксилола, и нагревание продолжается еще полтора часа. Избыток щелочи оттитровывается 0,1 *N* раствором $H_2SO_4$. К концу титрования в колбу добавляется небольшое количество поваренной соли, и смесь разбавляется кипящей дистиллированной водой до 100—150 *мл*. После этого титрование доводится до конца. По описанной методике проводилась сополимеризация и последующее изучение полученных сополимеров при других молярных соотношениях винилизопропилового эфира и метилакрилата (табл. 1).

Таблица 1

**Выход и состав сополимеров метилакрилата (I) и винилизопропилового эфира (II) в присутствии перекиси бензоила**

| Молярное соотношение исходных мономеров в % | | Выход в % | Содержание звеньев метилакрилата в сополимере в % | Молярный состав звеньев сополимеров в % | | η отн. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (I) | (II) | | | (I) | (II) | |
| 100 | — | 97,10 | 99,15 | 100 | — | 2,004 |
| 95 | 5 | 91,93 | 89,62 | 89,62 | 10,38 | 2,004 |
| 75 | 25 | 88,33 | 78,53 | 78,53 | 21,47 | 1,3026 |
| 50 | 50 | 65,12 | 68,84 | 68,84 | 31,14 | 1,3026 |
| 25 | 75 | 39,65 | 60,88 | 60,88 | 39,12 | 1,3039 |
| 5 | 95 | 8,22 | 48,63 | 48,63 | 51,37 | 1,1022 |
| — | 100 | | Не полимеризуется | | | |

**Сополимеризация винилизопропилового эфира с метилакрилатом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.** Для сополимеризации взято 2,5 *г* (0,029 *мол*) винилизопропилового эфира и 2,5 *г* (0,029 *мол*) метилакрилата. Условия реакции, очистка и сушка сополимеров описаны выше. Получены также сополимеры при других молярных соотношениях винилизопропилового эфира и метилакрилата. Результаты анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Выход и состав сополимеров метилакрилата (I) и винилизопропилового эфира (II) в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты**

| Молярное соотношение исходных мономеров в % (I) | Молярное соотношение исходных мономеров в % (II) | Выход в % | Элементарный анализ в % C | Элементарный анализ в % H | Содержание звеньев метилакрилата в % | Молярный состав звеньев сополимеров в % (I) | Молярный состав звеньев сополимеров в % (II) | η отн. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | — | 97,83 | 55,89 | 7,23 | 89,57 | 100 | — | 1,9076 |
| 95 | 5 | 89,73 | 56,94 | 7,54 | | | | 2,008 |
| 75 | 25 | 84,34 | 58,00 | 7,92 | 78,26 | 78,26 | 21,74 | 1,3052 |
| 50 | 50 | 68,82 | 59,61 | 8,46 | 69,7 | 69,78 | 30,32 | 1,1534 |
| 25 | 75 | 39,09 | 60,44 | 8,75 | 55,42 | 55,42 | 44,58 | 1,1548 |
| 5 | 95 | 8,59 | 62,55 | 9,38 | 47,43 | 47,43 | 52,57 | 1,1642 |
| — | 100 | Не полимеризуется | | | | | | |

## ВЫВОДЫ

1. Реакция сополимеризации метилакрилата с винилизопропиловым эфиром в присутствии инициаторов перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты протекает с образованием сополимеров.

2. С увеличением винилизопропилового эфира в реакционной среде выходы сополимеров падают, а количество звеньев винилизопропилового эфира в сополимере повышается.

3. Сополимеры, полученные в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, содержат в своем составе несколько больше звеньев винилизопропилового эфира, чем сополимеры, полученные в присутствии перекиси бензоила.

4. Несмотря на максимальный избыток винилизопропилового эфира в реакционной среде не удалось повысить содержание звеньев его в сополимере более 50%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и Институт химии
Академии наук АзССР

Поступило
6.VI.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. Mayo, F. Lewis, C. Willing, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1529 (1948).
2. В. А. Гладышевская, Диссертация, М., 1954, стр. 68; М. Ф. Шостаковский, Э. С. Шапиро и Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 356.
3. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер и Г. А. Штрайхман, Успехи химии **19**, 271 (1950).
4. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 484.
5. Т. Алфрей, Дж. Борер и Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, М., 1953, стр. 28.
6. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 138.
7. Л. Гиндин, А. Абкин и С. Медведев, Ж. физ. химии 1267 (1947).
8. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 135.
9. А. М. Хомутов, Диссертация, М., 1954, стр. 86.
10. Т. Алфрей, Дж. Борер и Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, М., 1953, стр. 49.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*Г. С. КОЛЕСНИКОВ и М. Г. АВЕТЯН*

# КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

## СООБЩЕНИЕ 6. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,1-ДИХЛОР-2-ФТОРЭТИЛЕНА

Известно, что фторпроизводные этилена, например фтористый винил [1, 2], фтористый винилиден [3], трифторхлорэтилен [4, 5], тетрафторэтилен [6—9], способны полимеризоваться с образованием высокомолекулярных соединений. В то же время для некоторых фторсодержащих производных этилена способность к полимеризации до сих пор не изучена и к числу таких соединений относится 1,1-дихлор-2-фторэтилен. 1,1-Дихлор-2-фторэтилен является фторпроизводным хлористого винилидена и можно предполагать, что введение атома фтора в молекулу хлористого винилидена может сказаться как на способности к полимеризации, так и на свойствах полимера, если таковой образуется. 1,1-Дихлор-2-фторэтилен был получен Свартсом действием этилата натрия на 1, 1,2-дихлор-2-фторэтан [10], а позднее Якубовичем с сотрудниками [11], которые вместо этилата натрия применяли изоамилат натрия.

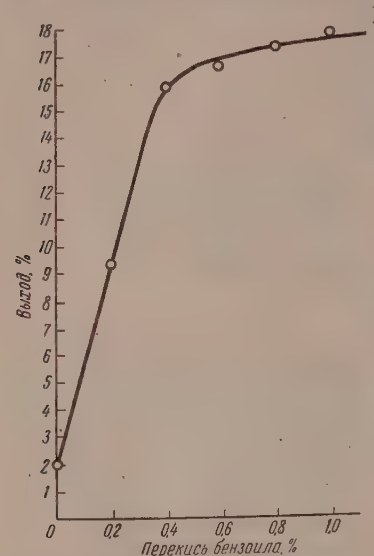
Синтез 1,1-хлор-2-фторэтилена проводился нами следующим путем. 1, 1,2-Трихлор-2-фторэтан получали взаимодействием 1, 1,2,2-тетрахлорэтана с фтористой сурьмой в присутствии пятихлористой сурьмы при 130—140° [10]. В отличие от методики, разработанной Свартсом [10], мы отгоняли образующийся 1,1,2-трихлор-2-фторэтан из реакционной смеси по мере его образования; это позволило нам повысить выход 1,1,2-трихлор-2-фторэтана до 83—85%, так как при таком проведении реакции в значительной мере удавалось избежать дальнейшего замещения хлора на фтор в 1,1,2-трихлор-2-фторэтане и превращения его в 1,1-дихлор-2,2-дифторэтан, выход которого при принятых нами условиях проведения реакции составлял $\sim$ 2%.

1,1-Дихлор-2-фторэтилен получали из 1,1,2-трихлор-2-фторэтана отщеплением хлористого водорода при помощи изоамилата натрия. 1,1-Дихлор-2-фторэтилен при нагревании в отсутствие инициаторов и катализаторов полимеризации в запаянной ампуле в течение 80 час. (5 час. при 70°, 11 час. при 100° и 64 часа при 120°) полимеризуется с трудом, и выход полимера составляет всего 2%. Проведение полимеризации в тех же условиях, но в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила, приводит к образованию полимера с выходом 18%. Концентрация инициатора сильно влияет на выход полимера, о чем свидетельствуют результаты опытов, проведенных при указанных выше условиях, но при различной концентрации перекиси бензоила (табл. 1 и фиг. 1).

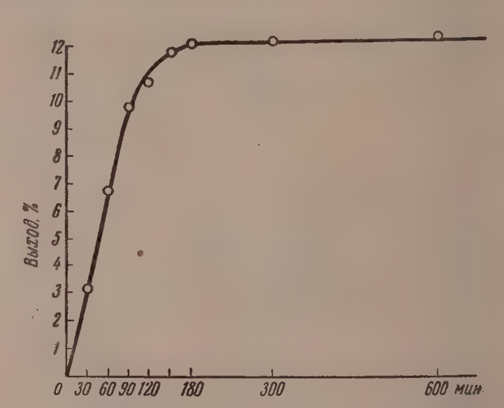
Для выяснения влияния продолжительности полимеризации 1,1-дихлор-2-фторэтилена на выход полимера была проведена серия опытов при 100° в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила. Результаты этих опытов приведены в табл. 2 и на фиг. 2.

Из табл. 2 и фиг. 2 видно, что выход полимера возрастает с увеличением продолжительности полимеризации, причем повышение выхода

полимера происходит в течение первых трех часов, после чего выход полимера остается постоянным. Это может быть объяснено, по нашему мнению, тем, что в течение первых трех часов происходит практически полное разложение перекиси бензоила и далее протекает чисто термическая полимеризация, а выше было показано, что такая полимеризация протекает с большим трудом. Такое предположение хорошо согласуется с результатами Бартлета и Нозаки [11, 12], изучавших разложение перекиси бензоила в различных растворителях. Бартлет и Нозаки нашли, что при 79,8° в течение 4 час. разлагается 35% перекиси бензоила, растворенной в тетрахлорэтилене, а при применении в качестве растворителя хлористого этила разлагается




Фиг. 1. Полимеризация 1,1-дихлор-2-дихлорэтилена в присутствии перекиси бензоила




Фиг. 2. Полимеризация 1,1-дихлор-2-фторэтилена при 100°

Таблица 1

**Полимеризация 1,1-дихлор-2-фторэтилена в присутствии перекиси бензоила**

| Концентрация инициатора в мол. % | Выход полимера в % | Концентрация инициатора в мол. % | Выход полимера в % |
|---|---|---|---|
| 0,0 | 2,0 | 0,6 | 16,6 |
| 0,2 | 9,4 | 0,8 | 17,4 |
| 0,4 | 15,8 | 1,0 | 18,1 |

Таблица 2

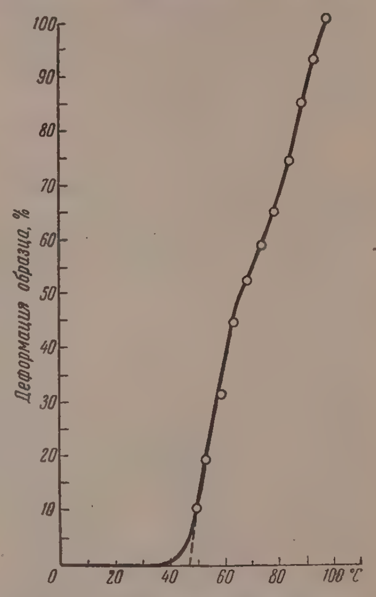
**Полимеризация 1,1-дихлор-2-фторэтилена при 100°**

| Продолжительность полимеризации в мин. | Выход полимера в % | Продолжительность полимеризации в мин. | Выход полимера в % |
|---|---|---|---|
| 30 | 3,2 | 150 | 12,0 |
| 60 | 6,8 | 180 | 12,2 |
| 90 | 9,8 | 300 | 12,3 |
| 120 | 10,7 | 600 | 12,5 |

64,7% перекиси бензоила. Естественно, что при 100° разложение перекиси бензоила идет с большей скоростью и к концу первых трех часов полимеризации концентрация инициатора падает практически до нуля. Это подтверждается отрицательным результатом пробы с йодистым калием и крахмалом на присутствие перекиси после трехчасового нагревания раствора 1 мол. % перекиси бензоила в 1,1-дихлор-2-фторэтилене.

Полученный полимер 1,1-дихлор-2-фторэтилена имеет характеристи-

ческую вязкость 0,035 (20°, толуол); термомеханическая кривая, полученная при нагрузке 0,8 *кг/см²*, приведена на фиг. 3. Температура стеклования полимера 1,1-дихлор-2-фторэтилена, найденная экстраполированием прямолинейной части термомеханической кривой на ось абцисс, равна 47°; температура размягчения поливинилиденхлорида 185—200° [14].




Фиг. 3. Термомеханическая кривая полимера 1,1-дихлор-2-фторэтилена

Таким образом, введение атома фтора в молекулу хлористого винилидена оказывает значительное влияние как на способность к полимеризации, так и на свойства образующегося полимера. Введение атома фтора в молекулу хлористого винилидена приводит к тому, что скорость полимеризации понижается, что может быть объяснено уменьшением поляризуемости двойной связи в результате большей симметрии молекулы 1,1-дихлор-2-фторэтилена по сравнению с молекулой хлористого винилидена. Пространственные затруднения вряд ли ответственны за понижение скорости полимеризации, так как объем атома фтора недостаточно велик, чтобы создать пространственные препятствия взаимодействию молекул 1,1-дихлор-2-фторэтилена между собой. Понижение температуры стеклования полимера при введении атома фтора в молекулу хлористого винилидена является, по нашему мнению, также следствием уменьшения полярности основных звеньев полимерной цепи, в результате чего уменьшаются силы взаимодействия между цепями полимера, уменьшается плотность упаковки и понижается температура стеклования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**1,1,2-Трихлор-2-фторэтан.** В четырехгорлую медную колбу емкостью 300 *мл*, снабженную капельной воронкой, мешалкой, дефлегматором высотой 30 *см* и трубкой для продувания реакционной смеси воздухом, помещались 80 *г* хорошо высушенной трехфтористой сурьмы и при энергичном перемешивании быстро вводились через капельную воронку 190 *г* 1,1,2,2-тетрахлорэтана и затем 15 *г* пятихлористой сурьмы. Колба нагревалась в бане со сплавом Вуда; когда температура достигала 130°, начиналась энергичная реакция и отгонка 1,1,2-трихлор-2-фторэтана. Температуру бани поддерживали равной 130—140° и одновременно следили за тем, чтобы температура отгоняющихся паров не превышала 105—108°. После того, как отгонка 1,1,2-трихлор-2-фторэтана прекратилась, через реакционную смесь продувался сухой воздух для более полного выделения 1,1,2-трихлор-2-фторэтана из реакционной смеси. Дистиллат промывался 2—3 раза 10%-ной соляной кислотой, затем 2—3 раза водой, сушился сернокислым магнием и перегонялся; собиралась фракция с т. кип. 101—103°. Выход 1,1,2-трихлор-2-фторэтана 83—85% от теорет. По литературным данным, температура кипения 1,1,2-трихлор-2-фторэтана 101,8° [15], 103° [12].

**1,1-Дихлор-2-фторэтилен.** В трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную капельной воронкой, мешалкой и дефлегматором, соединенным с прямым холодильником, помещалось 70 *г* 1,1,2-трихлор-2-фтор-

этана, и через капельную воронку приливался небольшими порциями раствор изоамилата натрия в изоамиловом спирте, полученный из 11,5 *г* металлического натрия и 300 *мл* изоамилового спирта. Колба осторожно нагревалась в течение нескольких часов, так чтобы образующийся 1,1-дихлор-2-фторэтилен отгонялся равномерно. Полученный продукт повторно перегонялся и получался 1,1-дихлор-2-фторэтилен с т. кип. 37,5°; выход 70% от теорет. По литературным данным 1,1-дихлор-2-фторэтилен кипит при 37,5° [10].

## ВЫВОДЫ

Синтезирован 1,1-дихлор-2-фторэтилен и показано, что он образует полимер при нагревании в присутствии перекиси бензоила.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
25.V.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. Starkweather, J. Amer. Chem. Soc. 56, 1870 (1934).
2. A. Newkirk, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2467 (1946).
3. E. McBee, H. Hill, G. Bachmann, Industr. and Engng. Chem. 41, 71 (1949).
4. Герм. пат. 677071 (1939); Chem. Abstrs. 33, 6999 (1939).
5. Англ. пат. 465520 (1937); Chem. Abstrs. 31, 7145 (1937).
6. Амер. пат. 2230654 (1941); Chem. Abstrs. 35, 3365 (1941).
7. A. L. Henne, T. Midgley, J. Amer. Chem. Soc. 58, 882 (1936).
8. Амер. пат. 2394243 (1946); Chem. Abstrs. 40, 3648 (1946).
9. W. Harnford, R. Jouce, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2082 (1946).
10. W. Swarts, Mem. couronnes acad. roy. Belgique 61, 44 (1901).
11. А. Я. Якубович, В. А. Шпанский и А. Л. Лемке, Ж. общ. химии 24, 2257 (1954).
12. P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1686 (1946).
13. P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2299 (1947).
14. R. C. Reinhardt, Industr. and Engng. Chem. 35, 422 (1943).
15. V. Grignard, Traité de chimie organique, 3 (1935), стр. 335.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 2

*Г. С. КОЛЕСНИКОВ и Г. М. ПОГОСЯН*

# КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

## СООБЩЕНИЕ 7. КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКОКСИСТИРОЛОВ

Влияние характера заместителей, их числа и положения в ароматическом ядре в ядернозамещенных стиролах на способность таких стиролов к полимеризации до недавнего времени изучалось преимущественно качественно. Количественное изучение способности ядернозамещенных стиролов к полимеризации в отсутствие инициаторов и катализаторов проводится в последние годы Котоном с сотрудниками [1—5], причем в этих исследованиях мерой способности к полимеризации принят выход полимера через 3 часа при проведении полимеризации при 100°. Было найдено, что введение атома хлора или брома в орто-положение по отношению к винильной группе больше повышает скорость полимеризации, чем введение атома галоида в пара-положение [3]. Котон с сотрудниками указывают на наличие особого «орто-эффекта», проявляющегося в способности ядернозамещенных стиролов к полимеризации [2].

Мы попытались количественно оценить способность полученных нами ранее [6,7] 2- и 4-алкоксистиролов к полимеризации, поскольку до настоящего времени влияние алкоксигрупп, их величины и положения в ядре стирола на способность последнего к полимеризации почти не изучалось, если не считать указания Коршака и Матвеевой о большой легкости полимеризации 2,6-диметоксистирола [8,9] и данных одного из нас, Коршака и Краковной о полимеризации 1-винил-2-метоксинафталина во время его синтеза дегидратацией 1-(2-метоксинафтил)-метилкарбинола [10]. Мы полагаем, что удобным методом оценки способности ядернозамещенных стиролов и других ненасыщенных соединений к полимеризации является

Таблица

**Средние константы скорости полимеризации алкоксистиролов**

| Наименование мономера | $K \cdot 10^6$ сек$^{-1}$ | Наименование мономера | $K \cdot 10^6$ сек$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2-Метоксистирол | 19,5 | 4-Метоксистирол | 10,7 |
| 2-Этоксистирол | 17,2 | 4-Этоксистирол | 9,1 |
| 2-н. Пропоксистирол | 16,4 | 4-н. Пропоксистирол | 12,7 |
| 2-н. Бутоксистирол | 17,2 | 4-н. Бутоксистирол | 11,3 |
| 2-Изоамилоксистирол | 10,2 | 4-Изоамилоксистирол | 9,2 |
| 2-н.Гексилоксистирол | 9,2 | 4-н.Гексилоксистирол | 10,7 |
| 2-н.Нонилоксистирол | 10,0 | Стирол | 9,8 |

определение константы скорости полимеризации при выбранных стандартных условиях полимеризации. В качестве таких стандартных условий нами были приняты следующие: 1) температура полимеризации 100°; 2) проведение полимеризации в запаянных ампулах в атмосфере азота, свободного от кислорода, причем «промывка» парового пространства над

мономером заканчивается вакуумированием; 3) осаждение полимера из смеси с непрореагировавшим мономером метиловым спиртом, причем смесь полимера и мономера предварительно растворяют в бензоле или дихлорэтане. По нашим данным, полимеризация алкоксистиролов в отсутствие инициатора или катализатора и растворителя протекает как реакция первого порядка, что согласуется с данными Котона с сотрудниками, которые нашли, что полимеризация полученных ими ядернозамещенных стиролов является реакцией первого порядка.

а

б

Модели 2-н.алкоксистиролов:

*а* — 2-н.гексилоксистирол; *б* — 2-н. нонилоксистирол (● — атом углерода; ○ — атом кислорода)

Найденные средние константы скорости полимеризации 2- и 4-алкоксистиролов приведены в таблице.

При рассмотрении полученных результатов обращает на себя внимание следующее обстоятельство. Константы скорости реакции полимеризации 4-алкоксистиролов мало отличаются друг от друга и лишь немного превышают константу скорости полимеризации незамещенного стирола. В то же время константы скорости полимеризации таких 2-н.алкоксистиролов, как 2-метоксистирол, 2-этоксистирол, 2-н. пропоксистирол и 2-н.бутоксистирол, значительно выше констант скорости полимеризации соответствующих 4-н.алкоксистиролов. Дальнейшее увеличение числа атомов углерода в н.алкильном радикале алкоксигруппы 2-н.алкоксистирола приводит к понижению константы скорости полимеризации.

Приведенным выше фактам можно дать, по нашему мнению, следующее объяснение. В случае 4-н.алкоксистиролов алкоксигруппа оказывает поляризующее влияние на винильную группу, но в силу большого удаления от винильной группы это влияние проявляется в весьма незначительной степени; в силу того же удаления от винильной группы алкоксигруппа 4-н.алкоксистирола не может оказать какого-либо пространственного препятствия реакции полимеризации, протекающей с участием винильной группы. Этой удаленностью алкоксигруппы от винильной группы и объясняется как постоянство константы скорости полимеризации 4-н.алкоксистиролов, не зависящей от величины алкоксигруппы, так и незначительное отличие этой константы от константы скорости полимеризации стирола. Можно сказать, что в случае 4-н.алкоксистиролов имеет место влияние типа заместителя, а именно н.алкоксигруппы, не осложненное влиянием величины и строения н.алкильного радикала н.алкоксигруппы.

В том случае, когда н.алкоксигруппа находится в орто-положении к винильной группе, как это имеет место у 2-н.алкоксистиролов, поляризующее влияние алкоксигруппы на винильную группу проявляется гораздо сильнее, чем в 4-н.алкоксистиролах, и благодаря этому полимеризация протекает с большей скоростью. Это наблюдение находится в полном соответствии с результатами работы Котона с сотрудниками [3], отметивших более высокую скорость полимеризации 2-галоидостиролов по сравнению с 4-галоидостиролами.

Однако наряду с активирующим влиянием н.алкоксигруппы, находящейся в орто-положении к винильной группе, при достижении определенных размеров н.алкильного радикала начинают сказываться и пространственные препятствия, создаваемые алкоксигруппой. Этими

пространственными препятствиями и объясняется наблюдающееся понижение константы скорости полимеризации в случае 2-н.гексилоксистирола и 2-н.нонилоксистирола. Длина радикала н.алкоксильной группы в этих случаях становится достаточно большой, чтобы при любом положении винильной группы радикал мог при некоторых положениях его в пространстве создать препятствие для взаимодействия винильной группы с растущим полимерным радикалом или затруднить взаимодействие растущего полимерного радикала с мономером.

Рассмотрение схематических моделей 2-н.гексилоксистирола и 2-н. нонилоксистирола (фиг. 1) показывает, что в случае этих соединений возможны такие положения цепи н.алкоксильного радикала, когда он будет мешать взаимодействию винильной группы с растущим полимерным радикалом. Возможны также такие положения н.алкоксильной группы в концевой группе растущего полимерного радикала, когда она будет экранировать его и препятствовать взаимодействию с мономерным алкоксистиролом. Такие экранирующие положения н.алкоксигруппы по отношению к винильной группе или растущему полимерному радикалу в случае указанных выше 2-н.алкоксистиролов не настолько часты, чтобы полностью воспрепятствовать полимеризации, но достаточно часты для того, чтобы понизить скорость полимеризации, что находит отражение в уменьшении константы скорости реакции. В случае 2-изоамилоксистирола разветвленный изоамилоксирадикал создает бóльшие пространственные затруднения, чем н.бутоксирадикал, хотя в обоих случаях число атомов углерода в основной цепи одинаково и равно 4.

Таким образом, нам удалось установить, что скорость полимеризации н.алкоксистиролов зависит и от положения алкоксигруппы по отношению к винильной группе и от величины н.алкильного радикала алкоксигруппы, причем величина алкильного радикала влияет на скорость полимеризации только 2-н.алкоксистиролов и практически не играет роли при полимеризации 4-н.алкоксистиролов.

## ВЫВОДЫ

Определены константы скорости реакции полимеризации 13 алкоксистиролов при 100° и найдено, что величина алкоксирадикала влияет на скорость полимеризации только 2-алкоксистиролов и не оказывает влияния на скорость полимеризации 4-алкоксистиролов.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 3.VI.1957

## ЛИТЕРАТУРА


1. М. М. Котон и Е. П. Москвина, Ж. прикл. химии 26, 660 (1953).
2. М. М. Котон, Е. П. Москвина и Ф. С. Флоринский, Ж. общ. химии 22, 789 (1952).
3. М. М. Котон, Е. П. Москвина и Ф. С. Флоринский, Ж. общ. химии 21, 1847 (1951).
4. М. М. Котон, Т. М. Киселева и Ф. С. Флоринский, Ж. прикл. химии 26, 666 (1953).
5. М. М. Котон, Ю. В. Митин и Ф. С. Флоринский, Ж. общ. химии 25, 1469 (1955).
6. Г. С. Колесников и Г. М. Погосян, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 227.
7. Г. С. Колесников и Г. М. Погосян, Ж. общ. химии 27, 3009 (1957).
8. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Докл. АН СССР 85, 797 (1952).
9. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 547.
10. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и И. П. Краковная, Ж. общ. химии 21, 397 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*В. В. КОРШАК и С. В. ВИНОГРАДОВА*

# О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

## СООБЩЕНИЕ 14. ПОЛИЭФИРЫ *m*-КСИЛИЛЕНГЛИКОЛЯ

Ранее [1—3] на примере полиэфиров изомерных фталевых, дифенилдикарбоновых и азобензолдикарбоновых кислот нами было рассмотрено влияние на свойства полиэфиров изомерии исходной ароматической дикарбоновой кислоты и показано, что изменение взаимного расположения в ароматической дикарбоновой кислоте карбоксильных групп заметно влияет на такие свойства полиэфиров, как температура размягчения, температура перехода в вязко-жидкое состояние, растворимость, кристалличность. Представляло интерес выяснить влияние на свойства полиэфиров взаимного расположения функциональных групп в исходном гликоле, содержащем в своей молекуле ароматическое ядро. Полиэфиры *p*-ксилиленгликоля с различными дикарбоновыми кислотами алифатического и ароматического рядов были описаны нами в предыдущем сообщении [4]. Целью данной работы являлся синтез и исследование полиэфиров *m*-ксилиленгликоля.

Сопоставление полиэфиров *m*-ксилиленгликоля с соответствующими полиэфирами *p*-ксилиленгликоля и пентаметиленгликоля открывает возможность выяснения влияния на свойства полиэфиров, с одной стороны, взаимного расположения у ароматического ядра метиленовых групп, с другой стороны, показывает, как изменяются свойства полиэфиров при замене трех метиленовых групп в алифатическом гликоле на ароматическое ядро. Синтез полиэфиров *m*-ксилиленгликоля представляет интерес и с той точки зрения, что до сего времени эти полимеры в литературе не описаны.

В табл. 1 приведены данные о полиэфирах *m*-ксилиленгликоля с алифатическими дикарбоновыми кислотами различного строения, из которых видно, что на свойства полиэфиров *m*-ксилиленгликоля оказывает влияние число метиленовых групп, находящихся в полиметиленовой дикарбоновой кислоте. Полиэфиры *m*-ксилиленгликоля, синтезированные из нечетночленных дикарбоновых кислот, представляют собой вязкие жидкости, температура размягчения которых убывает с увеличением числа метиленовых групп в исходной кислоте. Полиэфиры дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода в молекуле — непрозрачные твердые вещества; их температуры размягчения также уменьшаются по мере роста в дикарбоновой кислоте числа метиленовых групп от 126° для полиэфира щавелевой кислоты до 27° — для полиэфира себациновой кислоты. Увеличение же в дикарбоновой кислоте числа метиленовых групп до 16, полиэфир гексадекадикарбоновой кислоты, сопровождается увеличением температуры размягчения полимера до 67°.

Замена одной метиленовой группы в молекуле глутаровой кислоты на простую эфирную связь увеличивает температуру размягчения полимера. Аналогичное действие оказывает введение в цепь полиметиленовой дикарбоновой кислоты сульфогруппы. Так, полиэфир сульфонилдивалерьяновой кислоты размягчается при 85° в то время, как полиэфир себаци-

Таблица 1

**Полиэфиры *m*-ксилиленгликоля**

| Кислота, из которой получен полиэфир *m*-ксилиленгликоля | Температура в °C | | | $\eta_{уд}$ (0,5%-ного раствора полимера в крезоле) | Поведение полиэфира при вытягивании из расплава | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | размягчения | перехода в вязко-жидкое состояние | текучести | | | |
| Щавелевая | 126—132 | 109 | 127 | 0,07 | Дает нити средней длины | Твердый, белый, непрозрачный; растворимость в бензоле 4,6 *г/л* |
| Малоновая | 4—10 | — | | 0,08 | Дает длинные нити | Желеобразный, прозрачный, слегка окрашенный |
| Янтарная | 98—102 | 97 | 111 | 0,12 | » | Твердый, белый, непрозрачный; растворимость: в бензоле 4,6 *г/л*, в спирте 1,3 *г/л* |
| Глутаровая | —12÷—5 | —23 | —8 | 0,07 (бенз) | » | Прозрачная, вязкая жидкость |
| Адипиновая | 65—68 | 59 | 75 | 0,12 | Дает нити средней длины | Твердый, бесцветный, непрозрачный; растворимость: в бензоле 49,2 *г/л*, в спирте 2,4 *г/л* |
| Пимелиновая | —20÷—15 | | —21 | 0,05 (бенз) | — | Прозрачная, вязкая жидкость |
| Азелаиновая | —26÷—20 | —42 | —22 | 0,09 (бенз) | — | То же |
| Себациновая | 27—30 | 25 | 33 | 0,13 | Дает нити средней длины | Воскообразный, бесцветный; расворимость в бензоле 48,5 *г/л* |
| Гексадекандикарбоновая | 67—69 | | | 0,09 | Дает длинные нити | Твердый, непрозрачный, слегка окрашенный |
| Дигликолевая | 35—37 | —8 | 25 | 0,18 | » | Каучукоподобный, бесцветный, прозрачный |
| Тиодивалерьяновая | —40÷—36 | >—60 | — | 0,04 (бензоле) | — | Жидкость |
| Сульфонилдивалерьяновая | 85—88 | 47 | 95 | 0,12 | Дает длинные нити | Твердый, белый, непрозрачный; растворимость: в бензоле 0,5 *г/л*, в спирте 1,4 *г/л* |

новой кислоты — при 27°. Замена же сульфогруппы на сульфидную связь приводит к получению жидкого полимера, температура размягчения которого ~ — 40°. Конечно, возможно со временем жидкие полимеры *m*-ксилиленгликоля и закристаллизуются, однако полугодовое стояние их при комнатной температуре в неизмененном состоянии указывает, что если этот процесс и происходит при комнатной температуре, то протекает он нелегко.

Сопоставление полиэфиров *m*-ксилиленгликоля и алифатических дикарбоновых кислот с соответствующими полиэфирами пентаметиленгликоля [5] показывает, что замена трех метиленовых групп в молекуле пентаметиленгликоля на ароматическое ядро не во всех случаях сопровождается увеличением температуры размягчения полимера, как это имело место у полиэфиров *p*-ксилиленгликоля. Так, полиэфиры *m*-ксилиленгликоля со щавелевой, янтарной, адипиновой кислотами имеют температуры плавления более высокие, чем температуры плавления соответствующих полиэфиров пентаметиленгликоля, причем различие в температурах плавления у них уменьшается с ростом метиленовой цепочки в дикарбоновой кислоте и составляет для полиэфиров щавелевой кислоты 77°, для полиэфиров янтарной кислоты 66°, для полиэфиров адипиновой кислоты 33°.

У полиэфиров себациновой кислоты с *m*-ксилиленгликолем и пентаметиленгликолем имеет место обратная картина. Полиэфир пентаметиленгликоля плавится выше полиэфира *m*-ксилиленгликоля на 26°. Таким образом, наличие в полимерной цепи в остатках гликоля ароматического ядра еще не всегда достаточно для увеличения температуры плавления полимера.

Введение в цепь алифатического гликоля ароматического ядра увеличивает жесткость полимерной цепи. Смягчающее действие на эту жесткость связи — O — и увеличения числа метиленовых групп в кислоте у полиэфиров *m*-ксилиленгликоля менее выражено, чем в ряду полиэфиров алифатических гликолей, поскольку у полиэфиров *m*-ксилиленгликоля жесткость цепи создается не только за счет карбонильных групп кислоты, но и за счет ароматического ядра. Поэтому минимум температур плавления в ряду полиэфиров *m*-ксилиленгликоля и четночленных дикарбоновых кислот передвигается в сторону более высокочленной дикарбоновой кислоты, в то время как у полиэфиров пентаметиленгликоля он приходился на полиэфир адипиновой кислоты.

Влияние на свойства полиэфиров алифатических дикарбоновых кислот взаимного расположения в ксилиленгликоле метилольных групп можно выяснить, сравнив полиэфиры *m*-ксилиленгликоля с соответствующими полиэфирами *p*-ксилиленгликоля [4]. Нарушение симметричности расположения метилольных групп в ксилиленгликоле приводит к понижению температур размягчения полиэфиров. Полиэфиры *p*-ксилиленгликоля размягчаются выше полиэфиров *m*-ксилиленгликоля. Все полиэфиры *p*-ксилиленгликоля представляли собой твердые вещества, в то время как среди полиэфиров *m*-ксилиленгликоля многие полиэфиры — вязкие жидкости. Растворимости полиэфиров, как *m*-ксилиленгликоля, так и *p*-ксилиленгликоля, в спирте невелики и отличаются друг от друга незначительно. Растворимость полиэфиров в бензоле, как в том, так и в другом случае, увеличивается с ростом метиленовой цепочки в дикарбоновой кислоте.

Применение для синтеза полиэфиров *m*-ксилиленгликоля ароматических дикарбоновых кислот приводит к получению полиэфиров, значительно отличающихся от полиэфиров алифатических дикарбоновых кислот. Взаимное расположение в этом случае в ароматической дикарбоновой кислоте карбоксильных групп оказывает влияние на температуры перехода в вязко-жидкое состояние полученных из них полиэфиров (табл. 2). Наибольшей температурой перехода обладает полиэфир, полученный из симметрично построенной ароматической дикарбоновой кислоты, например полиэфир терефталевой кислоты (температура перехода в вязко-жидкое состояние 42°), наименьшие температуры стеклования имеют полиэфиры менее симметрично построенных дикарбоновых кислот: фталевой (19°) и дифеновой (27°).

Температуры перехода в вязко-жидкое состояние у полиэфиров изофталевой (33°) и *m*,*m*′-дифенилдикарбоновой кислот (35°) занимают промежуточное значение. Уменьшение температур стеклования у полиэфиров мета- и орто-дикарбоновых кислот указывает на большую жесткость полимерных цепей, содержащих остатки ароматических дикарбоновых кислот, карбоксильные группы которых находятся в пара-положении. Из приведенных данных вытекает также и то обстоятельство, что увеличение в дикарбоновой кислоте числа ароматических ядер способствует лишь некоторому увеличению температуры стеклования полимера. Это незначительное увеличение температур стеклования, по-видимому, связано с более сильным влиянием на температуру стеклования несимметричности строения исходного гликоля, которое является преобладающим над прочими влияниями.

Замена в исходной терефталевой кислоте двух атомов водорода, в приложении 2,5, на метильные группы приводит к получению полиэфира,

Таблица 2

**Полиэфиры *m*-ксилиленгликоля**

| Кислота, из которой получен полиэфир *m*-ксилиленгликоля | Температура в °С | | | $\eta_{уд}$ (0,5%-ного раствора полимера в крезоле) | Поведение полиэфира при вытягивании из расплава | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | размягчения | перехода в вязкожидкое состояние | текучести | | | |
| Терефталевая | 72—80 | 42 | 73 | 0,119 | Дает длинные нити | Твердый, почти бесцветный, прозрачный; растворимость при $\eta = 0{,}07$: в бензоле 11,7 *г/л*, в спирте 0,4 *г/л*, при $\eta = 0{,}12$ в бензоле 5,3 *г/л* |
| Изофталевая | 80—85 | 33 | 72 | 0,09 | » | Твердый, почти бесцветный, прозрачный; растворимость в бензоле 10,9 *г/л* |
| Фталевая | 44—47 | 19 | 36 | 0,06 | » | Твердый, почти бесцветный, прозрачный, растворимость в бензоле 45,8 *г/л* |
| *p,p'*-Дифенилдикарбоновая | 72—85 | 47 | 65 | 0,05 | Дает нити средней длины | Твердый, белый, непрозрачный; растворимость: в бензоле 8,2 *г/л*, в спирте 1,5 *г/л* |
| *m,m'*-Дифенилдикарбоновая | 99—107 | 35 | 100 | 0,13 | Дает длинные нити | Твердый, бесцветный, прозрачный, растворимость при $\eta = 0{,}1$: в бензоле 4,6 *г/л*, в спирте 0,9 *г/л* |
| Дифеновая | 62—68 | 27 | 61 | 0,05 | » | » |
| 2,5-Диметилтерефталевая | 66—72 | — | — | 0,07 | » | Твердый, бесцветный, чуть-чуть мутноватый |
| Дифенилметан-3,3'-дикарбоновая | 68—75 | — | — | 0,09 | » | Твердый, почти бесцветный, прозрачный |
| Дифенилкето-4,4'-дикарбоновая | 96—104 | — | — | 0,07 | Дает нити средней длины | Твердый, окрашенный в коричневатый цвет, прозрачный |

обладающего несколько более низкой температурой размягчения, чем полиэфир терефталевой кислоты. Бо́льшее различие в температурах размягчения полимера наблюдается при разделении ароматических ядер в дикарбоновой кислоте метиленовой группой. Так, температура размягчения полиэфира *m*-ксилиленгликоля с *m,m'*-дифенилдикарбоновой кислотой 99°, в то время как у полиэфира дифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты она составляет 68°. Растворимость полиэфиров *m*-ксилиленгликоля и таких кислот, как терефталевая и *p,p'*-дифенилдикарбоновая, в бензоле и спирте весьма незначительна и составляет для полиэфира терефталевой килоты: в бензоле 11,7 *г/л*, в спирте 0,4 *г/л* (при удельной вязкости 0,5%-ного раствора полиэфира в крезоле 0,07); для полиэфира *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислоты: в бензоле 8,2 *г/л*, в спирте 1,45 *г/л* (при удельной вязкости 0,5%-ного раствора полиэфира в крезоле 0,05). Полиэфиры *m*-ксилиленгликоля и ароматических дикарбоновых кислот лучше растворимы в крезоле. При приблизительно одинаковой удельной вязкости 0,5%-ного раствора полимера в крезоле полиэфир *m*-ксилиленгликоля с терефталевой кислотой обладает лучшей способностью давать при вытягивании из расплава нити, чем полиэфир *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислоты.

Сопоставление полиэфиров *m*-ксилиленгликоля и ароматических дикарбоновых кислот с соответствующими полиэфирами *p*-ксилиленгликоля показывает, что изменение расположения в ксилиленгликоле метилольных групп и в этом случае вызывает изменение свойств получаемых полиэфи-

ров. Полиэфиры менее симметрично построенного *m*-ксилиленгликоля имеют более низкие температуры размягчения, чем соответствующие полиэфиры *p*-ксилиленгликоля. Особенно сильное изменение происходит у полиэфира *m*-ксилиленгликоля и терефталевой кислоты, который в отличие от полиэфира *p*-ксилиленгликоля представляет собой прозрачное вещество (в течение полугодового стояния этого полиэфира при комнатной температуре кристаллизации не наблюдалось).

Сопоставление полиэфиров изофталевой, *m,m'*-дифенилдикарбоновой, дифеновой кислот с *m*-ксилиленгликолем и пентаметиленгликолем [1,2] показывает, что замена части метиленовой цепочки в пентаметиленгликоле на ароматическое ядро приводит к повышению температур размягчения и температур стеклования полиэфиров, тем большему, чем более несимметрична ароматическая дикарбоновая кислота. Так, температура стеклования полиэфира изофталевой кислоты с *m*-ксилиленгликолем 33°, с пентаметиленгликолем 28°, температура стеклования полиэфира фталевой кислоты с *m*-ксилиленгликолем 19°, с пентаметиленгликолем — 19°, температура стеклования полиэфира *m, m'*-дифенилдикарбоновой кислоты с *m*-ксилиленгликолем 35°, с пентаметиленгликолем 30°; полиэфиры дифеновой кислоты с *m*-ксилиленгликолем 27°, с пентаметиленгликолем — 11°. Замена же пентаметиленгликоля на *m*-ксилиленгликоль в случае полиэфира терефталевой кислоты приводит к уничтожению кристалличности полимера или, во всяком случае, к значительному затруднению кристаллизации.

Сопоставление между собой температур размягчения следующих пар полиэфиров: полиэфиров *m*-ксилилегликоля с адипиновой (65°) и терефталевой (72°) кислотами; полиэфиров *m*-ксилиленгликоля с глутаровой (—12°) и изофталевой (82°) кислотами; полиэфиров *m*-ксилиленгликоля с янтарной (98°) и фталевой (44°) кислотами; полиэфира *m*-ксилиленгликоля с терефталевой кислотой (72°) и полипентаметиленадипината (36°), полиэфира *m*-ксилиленгликоля с изофталевой кислотой (82°) и полипентаметиленглутарата (22°); полиэфира *m*-ксилиленгликоля с фталевой кислотой (44°) и полипентаметиленсукцината (32°) показывает, что замена алифатической дикарбоновой кислоты на соответствующую ароматическую кислоту, а также замена части метиленовых групп в полиметиленовой дикарбоновой кислоте и гликоле на ароматические ядра приводит к эффекту, аналогичному уже рассмотренному ранее для полиэфиров *p*-ксилиленгликоля [4], а именно, в большинстве случаев температуры размягчения возрастают. Одновременная замена метиленовой цепочки в кислоте и в гликоле на ароматические ядра в случае полиэфиров *m*-ксилиленгликоля приводит не только к повышению температур размягчения полимеров, но и к уничтожению кристалличности полимера или, во всяком случае, к затруднению кристаллизации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

***m*-Ксилиленгликоль.** Синтез *m*-ксилиленгликоля осуществлялся по следующей схеме:

$$C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_4(CH_2Br)_2 \rightarrow C_6H_4(CH_2OH)_2$$

***m*-Ксилилендибромид.** *m*-Ксилилендибромид получался действием брома на кипящий *m*-ксилол. По окончании внесения брома реакционная смесь нагревалась еще 1 час при температуре 130—140° и оставлялась на ночь.

* В экспериментальной работе принимали участие лаборанты В. С. Артемова и Д. Т. Морозова.

Выпавшие за ночь кристаллы отделялись от жидкой части. Жидкая часть перегонялась, удалялся *m*-ксилилбромид. Остаток после удаления *m*-ксилилбромида объединялся с осадком, отфильтрованным после ночного стояния, и многократно (2—4 раза) перекристаллизовывался из петролейного эфира до тех пор, пока не получался *m*-ксилилендибромид с т. пл. 76—77°, что соответствует данным, приведенным в литературе [6]. В некоторых опытах реакционная смесь после ночного стояния вся, без удаления твердой части, подвергалась фракционированию. Фракция, собранная при 142—150° (~6 *мм*), многократно перекристаллизовывалась из петролейного эфира. Выход *m*-ксилилендибромида в разных опыта составлял 30—40% от теорет.

**Омыление *m*-ксилилендибромида.** 137 *г* *m*-ксилилендибромида, 72 *г* поташа, 1500 *мл* воды помещались в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, верхний конец которого закрыт хлоркальциевой трубкой с поташом, и кипятились 20 час. (к концу реакции твердое вещество переходило в раствор). Горячий раствор фильтровался. Фильтрат помещался в колбу Вюрца и концентрировался нагреванием в вакууме водоструйного насоса до объема ~ 300—400 *мл*. Концентрированный водный раствор обрабатывался в делительной воронке, при энергичном встряхивании, серным эфиром. Отделенный эфирный слой при стоянии разделялся на два слоя; *m*-ксилиленгликоль содержался в нижнем (концентрированный водный раствор *m*-ксилиленгликоля серным эфиром обрабатывался трижды). Эфирные вытяжки, содержащие *m*-ксилиленгликоль, после удаления эфира перегонялись из саблевидной колбы в вакууме, собиралась фракция, кипящая при 180° (~7 *мм*). Водный раствор после обработки серным эфиром выливался в фарфоровую чашку и упаривался досуха. Сухой остаток экстрагировался горячим этиловым спиртом, удалялся спирт, а остающийся *m*-ксилиленгликоль перегонялся в вакууме. Выход *m*-ксилиленгликоля ~ 68%, т. пл. 56—57°. По литературным данным т. пл. 57° [7] и 45—46° [8].

Синтез и исследование полиэфиров *m*-ксилиленгликоля осуществлялось аналогично описанному ранее [4, 9, 10].

## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы полиэфиры *m*-ксилиленгликоля с алифатическими и ароматическими дикарбоновыми кислотами различного строения.
2. Обсужден вопрос о влиянии на свойства полиэфиров строения гликоля и дикарбоновой кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
26.IV.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и Б. М. Беляков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 730.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и В. М. Беляков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 737.
3. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 148
4. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 154.
5. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Ж. общ. химии 26, 544 (1956).
6. M. T. Boger, J. Amer. Chem. Soc. 41, 1680 (1919).
7. C. Metter, Ber. 39, 2940 (1906).
8. Colson, A. Ch. 6, 6, 122 (1885).
9. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 1121.
10. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Ж. общ. химии 26, 539 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

*Е. Д. КАВЕРЗНЕВА и А. С. САЛОВА*

# О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ОКИСЛАМИ АЗОТА

Из многочисленных исследований известно, что окисление целлюлозы окислами азота в зависимости от условий реакции приводит к оксицеллюлозам различного состава и с весьма различными свойствами. В стационарных условиях окисления газообразными окислами, без возобновления газовой фазы, которая постепенно изменяется от чистой $N_2O_4$ до смеси $N_2O_4 + N_2O_3$, процесс протекает с затухающей скоростью; содержание азота в таких оксицеллюлозах очень мало, ~ 0,05—0,2%. Растворимость в 1%-ной щелочи достигается лишь при содержании в 13—14% COOH-групп [1,2]. Набар и Падманабан [3] нашли, что при окислении смесью $N_2O_4 + O_2$, т. е. при таких условиях, при которых участие в окислении NO и $N_2O_3$ сведено до минимума, образуются оксицеллюлозы с малым содержанием COOH-групп, но с большим количеством азота (~1—3%). Растворимость их в щелочах повышена и достигается уже при содержании в 9% COOH-групп. Из приведенных фактов следует, что состав окисляющих газов влияет на направление происходящих реакций и что путем регулирования этого состава можно получить оксицеллюлозы с различными свойствами.

С целью изготовления глубоко окисленных целлюлоз с малым содержанием азота нами был изучен процесс окисления в динамических условиях с регенерацией двуокиси азота путем постепенного введения небольших количеств кислорода. Опыты производились в замкнутой аппаратуре из стекла, состоявшей из последовательно соединенных: испарителя окислов, реактора (объем 11 *л*), окислительной емкости (объем 10 *л*) и холодильника, по которому окислы возвращались обратно в испаритель. В систему, кроме того, был включен вентилятор из нержавеющей стали, при помощи которого производилась принудительная циркуляция и размешивание газов. Кислород вводился постепенно в окислительную емкость, откуда доокисленные окислы возвращались в реактор. Окислению подвергалась хлопковая целлюлоза в виде медицинской марли. В реактор загружалось от 50 до 120 *г* марли, а в испаритель — нужное количество окислов для создания в системе концентрации в 1,5—1,8 *г/л* $N_2O_4$. После откачивания части воздуха из реактора он заполнялся окислами из испарителя, который при этом подогревался до 30°; затем включался вентилятор для размешивания газов. Наши исследования показали, что для того, чтобы в оксицеллюлозе содержание азота сохранялось на низком уровне (0,1—0,4%), необходимо вводить кислород постепенно, избегая даже временного избытка его в газовой фазе (табл. 1).

Скорость окисления целлюлозы окислами зависит от ряда причин и в том числе от температуры, от концентрации окислов в газах и от предварительной обработки целлюлозы, но основное значение имеет соотношение $NO/NO + NO_2$ в окисляющих газах. Опытным путем нами было установлено, что в принятых условиях, а именно: 100 *г* целлюлозы в объеме в 22 *л* при концентрации $N_2O_4$ 1,5—1,8 *г/л* при 20—22° — это соотношение должно составлять 8—10% $NO/NO + NO_2$ (табл. 2). При других концен-

трациях окислов в газовой фазе соотношение, вероятно будет другим. Как видно из табл. 2, наибольшая скорость окисления при прочих равных условиях достигалась при 8—9% $NO/NO + NO_2$. Более низкое содержание NO в нитрозных газах, так же как и более высокое, приводило к меньшей скорости окисления.

Таблица 1

**Влияние введения кислорода при окислении на содержание азота в оксицеллюлозах**

| Условия опыта | Скорость введения $O_2$ в *л/час* | Найдено в оксицеллюлозах в % | |
|---|---|---|---|
| | | COOH | N |
| Без кислорода | — | 8,92 | 0,44 |
| | | 13,4 | 0,20 |
| | | 16,2 | 0,06 |
| | | 17,4 | 0,17 |
| | | 20,4 | 0,11 |
| При медленном введении $O_2$ с расчетом на неполное окисление NO до $NO_2$ | 0,4—0,7 | 9,70 | 0,38 |
| | | 10,81 | 0,19 |
| | | 11,5 | 0,18 |
| | | 13,6 | 0,19 |
| | | 14,5 | 0,26 |
| При введении $O_2$ в расчете на полное окисление до $NO_2$ | 0,3—1,5 | 8,5 | 0,59 |
| | | 14,92 | 1,65 |
| | | 17,20 | 1,80 |
| При быстром введении $O_2$ в избытке | 2,5 | 8,73 | 3,44 |

При небольшом объеме реактора не удавалось поддерживать содержание NO в газах на одном уровне, и оно довольно сильно колебалось в течение опыта. Поэтому среднее значение NO в табл. 2 не всегда точно передает условия, в которых происходило окисление. Для получения более характерного показателя были вычерчены кривые содержания NO

Таблица 2

**Влияние состава окисляющих газов на скорость окисления целлюлозы**

| № опыта | Время окисления в часах | $N_2O_4$ в *г/л* | Среднее содержание $NO/NO + N_2O_4$ в газах в % | Содержание COOH в оксицеллюлозах в % |
|---|---|---|---|---|
| 15 | 12 | 1,50 | 4,9 | 6,54 |
| 14 | 12 | 1,62 | 5,1 | 8,83 |
| 17 | 12 | 1,63 | 6,7 | 9,70 |
| 19 | 12 | 1,60 | 7,5 | 10,81 |
| 24 | 12 | 1,60 | 8,0 | 10,28 |
| 18 | 12 | 1,68 | 8,5 | 13,60 |
| 22 | 12 | 1,75 | 15,4 | 11,50 |
| 11 | 28 | 1,56 | 5,3 | 14,92 |
| 9 | 28 | 1,65 | 6,6 | 17,20 |
| 8 | 28 | 1,60 | 8,7 | 23,40 |
| 7 | 28 | 1,40 | 18,0 | 8,73 |

в газах по времени для каждого опыта и из графиков рассчитана продолжительность пребывания целлюлозы в оптимальных условиях, т. е. при 7—10% $NO/NO + NO_2$ за первые 12 час. окисления. Полученные результаты представлены на фиг. 1, из которой видна определенная зависимость глубины окисления от продолжительности пребывания в газовой смеси с оптимальным составом.

В связи с изложенными фактами встает вопрос о механизме окисления целлюлозы окислами азота. Большое значение в этой реакции принадлежит, очевидно, окиси азота или $N_2O_3$. Между тем предложенный в 1947 г. Кенионом и др. [4] механизм окисления совершенно не учитывает роли этих соединений. Схема механизма окисления, по Кениону, показана ниже. $N_2O_3$, согласно Кениону, тормозит эту реакцию. Схема механизма окисления целлюлозы $N_2O_4$ по Кениону:

$$2N_2O_4 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + N_2O_3;$$

$$(C_6H_{10}O_5)_x + xHNO_3 \rightarrow (C_6H_9ONO_2)_x + xH_2O;$$

$$(C_6H_9ONO_2)_x \xrightarrow{N_2O_4} (C_5H_8COOH)_x.$$

Эта схема не может объяснить ускоряющего действия NO на окисление при известном содержании его в газах. Непонятно также, почему в присутствии кислорода направление реакции резко изменяется.

Недавно Павлюченко, Ермоленко и Капуцкий [5] показали путем изучения ультрафиолетовых спектров поглощения окисленных целлюлоз, что на первых стадиях реакции образуются нестойкие эфиры азотистой кислоты (нитриты целлюлозы), которые легко разрушаются при действии влаги. В развитие существующих представлений о радикальном механизме действия $N_2O_4$ на углеводороды [6] эти авторы предложили следующую схему окисления целлюлозы окислами азота. Схема окисления целлюлозы $N_2O_4$, по Павлюченко и Ермоленко,

$$R{-}CH_2{-}OH + O{=}N{-}O{-}NO_2 \rightarrow (R{-}CH_2{-}OH \ldots O{<}(N{=}O)(NO_2)) \xrightarrow{\text{адс. ком.}}$$

$$\rightarrow R{-}CH_2{-}O{-}N{=}O + HO{-}NO_2$$

$$\downarrow +NO_2$$

$$R{-}CH_2{-}O^{\cdot} + N_2O_3$$

$$\swarrow +NO_2 \qquad \searrow +NO_2$$

$$R{-}CH{=}O + HNO_2 \qquad R{-}CH_2{-}O{-}NO_2$$

$$\downarrow +NO_2 \qquad \searrow +NO_2$$

$$R{-}C{=}O^{\cdot} + HNO_2 \qquad R{-}COOH \xrightarrow{t=115^\circ} RH + CO_2$$

$$\downarrow +NO_2 \qquad\qquad \downarrow +NO_2$$

$$R{-}C(=O^{\cdot}){-}O \qquad\qquad RCOO^{\cdot} + HNO_2$$

$$\downarrow +NO_2 \qquad\qquad \downarrow$$

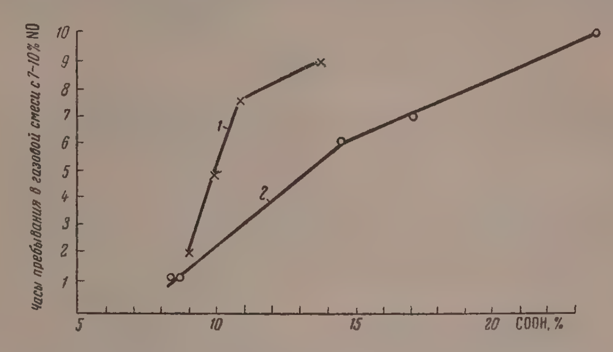
$$R^{\cdot} + CO_2 \qquad\qquad R^{\cdot} + CO_2$$

$$\swarrow +NO_2 \qquad \searrow +NO_2$$

$$R{-}NO_2 \qquad R{-}O{-}N{=}O$$

Образовавшийся на первой стадии реакции нитрит распадается на радикал, который может стабилизироваться, окисляясь в карбонильную

и далее карбоксильную группы за счет $N_2O_4$. С другой стороны, этот радикал может при действии $N_2O_4$ перейти в нитроэфир. Таким образом, основная реакция окисления идет через стадию нитрита и его окислительного превращения, а образованпе нитроэфирных групп рассматривается как следствие побочной реакции.




Фиг. 1. Зависимость глубины окисления целлюлозы от продолжительности пребывания в газовой смеси с оптимальным составом.

*1* — общее время окисления 12 час.; *2* — общее время окисления 28 час.

Нам кажется, что эта схема може⸱ явиться лучшей основой для объяснения наблюдаемых при окислении превращений целлюлозы, чем механизм, предложенный Кенионом. Необходимо только отразить в этой схеме участие в реакции $N_2O_3$, сделав теоретически вполне обоснованное предположение, что стабилизация радикалов $R-CH_2O$ может происходит не только под влиянием $N_2O_4$, но и $N_2O_3(NO)$, и что скорость стабилизации при помощи $N_2O_3$ больше таковой для $N_2O_4$. Тогда механизм окисления целлюлозы $N_2O_4$ примет следующий вид:

$$R-CH_2-OH + ON-O-NO_2 \rightarrow \left(R-CH_2-OH\cdots O{<}^{N=O}_{NO_2}\right) \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH_2-O-N=O + HO-NO_2$$

$$\downarrow$$

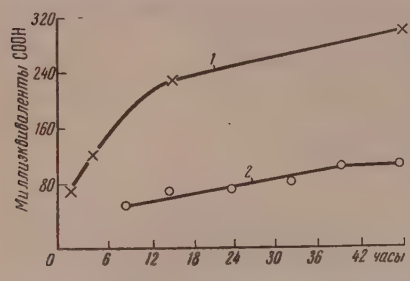
$$R-CH_2-O\cdot + N_2O_3$$

$$\xrightarrow{+NO_2} R-CH=O + HNO_2 \qquad \xrightarrow{+N_2O_3} R-CH=O + HNO_2 + NO \qquad \xrightarrow{+NO_2} R-CH_2-O-NO_2$$

$$R-CH=O \rightarrow R-C{<}^{O}_{OH}$$

Если скорость стабилизации радикала $R-CH_2-O$ под влиянием $N_2O_3$ больше, чем под влиянием $N_2O_4$, то примесь $N_2O_3$ будет ускорять окисление. Такое ускоряющее действие мы нашли при содержании NO, равном 7—10% от суммы окислов.

Согласно опытам Павлюченко и Ермоленко, в реакцию с целлюлозой вступает только адсорбированная на ее поверхности $N_2O_4$ [5]. Постепенное образование $N_2O_3$ по мере окисления целлюлозы снижает исходную концентрацию $N_2O_4$, что уменьшит адсорбцию ее на волокне и на какой-то стадии процесса приведет к снижению скорости первичной реакции образования нитрита и торможению всего хода окисления. В условиях наших опытов скорость окисления значительно снижалась при концентрациях $N_2O_4$ ниже 1,5 *г/л*. Легко подсчитать, что в условиях, принятых в настоящем исследовании, повышение доли NO в газовой смеси до 20—30% от суммы окислов связано со снижением концентрации $N_2O_4$ до 1,2—1,4 *г/л* и ниже. Подобные условия создавались при окислении на стационарной установке, вследствие чего для получения препаратов с 14—16% СООН-групп требовалось до 3—4 суток.




Фиг. 2. Скорость окисления целлюлозы $N_2O_4$ (*1*) и смесью $N_2O_4 + O_2$ (*2*) при атмосферном давлении

Хорошо согласуются с предлагаемым механизмом следующие данные Набара и Падманабана [3].

Кривая *1* на фиг. 2 изображает скорость окисления в стацинарных условиях, с постепенным накоплением $N_2O_3$ в газовой фазе; кривая *2* дает ход окисления при постоянном содержании $N_2O_4$ и без $N_2O_3$. Как видно, за коротким начальным периодом, в течение которого происходит образование NO за счет окисления целлюлозы, устанавливается оптимальное соотношение $NO/NO_2$, и скорость реакции, судя по крутому подъему кривой, велика. Затем, когда оптимальное соотношение перейдено, скорость окисления замедляется. Во втором опыте, с избытком кислорода, концентрация $N_2O_4$ все время постоянна, так как $N_2O_4$ регенерируется за счет кислорода. Постоянна и скорость окисления, но абсолютная величина ее значительно меньше, так как стабилизация радикалов происходит за счет $N_2O_4$, а не $N_2O_3$, как в первом случае.

Скорость побочной реакции образования нитроэфиров, очевидно значительно уступает скорости стабилизации радикалов $N_2O_3$, но может конкурировать со скоростью стабилизации их при помощи $N_2O_4$. Поэтому в тех случаях, когда нет $N_2O_3$ и стабилизация происходит за счет $N_2O_4$, одновременно с окислением происходит образование значительного количества нитроэфирных групп. Это объясняет высокое содержание азота в целлюлозах, окисленных $N_2O_4$ в присутствии кислорода.

С изложенной точкой зрения также хорошо согласуются наблюдения Пигмана и Браунинга [7] над тем, что окисление углеводов и целлюлозы происходит значительно скорее в смеси $HNO_3+NaNO_2$, чем в одной азотной или в одной азотистой кислоте. При исследовании реакции образования алкилнитритов из спиртов при действии $N_2O_4$ и смеси $N_2O_3 + N_2O_4$ Грей и Иоффе [8] также нашли, что $N_2O_3$ реагирует со спиртами скорее, чем $N_2O_4$.

Не укладывается на первый взгляд в данный механизм наше наблюдение над тем, что содержание нитроэфирных групп в оксицеллюлозах при окислении проходит через максимум [1]. Приведенная выше схема предусматривает только их образование, но не распад. Однако нет никаких оснований отвергать возможность дальнейшего окислительного расщепления нитроэфирных групп, особенно первичных под влиянием $N_2O_4$ и $HNO_3$, как это предполагал Кенион [4]. Во всяком случае уже при длительном хранении в присутствии влаги воздуха происходит уменьшение содержания азота в оксицеллюлозах при некотором увеличении содержания СООН-групп [9].

Для подтверждения выдвинутой схемы окислительных реакций необходимо в дальнейшем провести кинетические исследования. В пользу этой схемы в настоящее время говорит то, что она позволяет дать простое и естественное объяснение тому различию в составе окисленных целлюлоз, которое наблюдается при изменении состава окисляющей смеси и которое оставалось непонятным с точки зрения старых представлений.

## ВЫВОДЫ

1. Усиленное образование нитроэфиров при окислении целлюлозы окислами азота происходит в тех случаях, когда в окисляющей смеси отсутствует $N_2O_3$.

2. Максимальная скорость окисления целлюлозы $N_2O_4$ достигается при определенном содержании NO в смеси окислов, которое в конкретных условиях, принятых в данном исследовании, составляло 7—10%.

3. Предложена схема механизма окисления, объясняющая эти факты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.V.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова и С. А. Кисть, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 358.
2. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов и А. С. Салова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 482.
3. G. M. Nabar, C. V. Padmanabhan, Proc. Indian Acad. Sci. 32, Sect. A, № 1, 212 (1950).
4. P. McGee, W. Fowler, E. Taylor, C. Unruh, W. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc. 69, 355 (1947).
5. М. М. Павлюченко, И. Н. Ермоленко и Ф. Н. Капуцкий, Ж. общ. химии (1957).
6. А. И. Титов, Ж. общ. химии 18, 535 (1948).
7. W. W. Pigman, B. Browning и др., J. Amer. Chem. Soc. 71, 2200 (1949).
8. P. Gray, A. Joffe, Chem. Revs. 55, 1129 (1955).
9. Е. Д. Каверзнева и С. А. Кисть, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 604.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

# КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

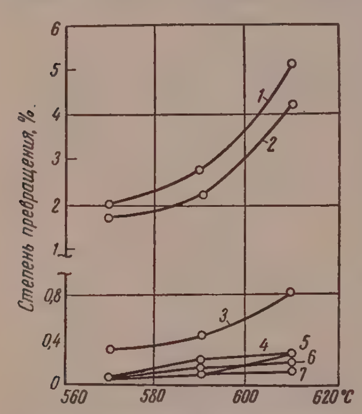
О. К. БОГДАНОВА, А. П. ЩЕГЛОВА и А. А. БАЛАНДИН

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ИЗОПЕНТАН — ИЗОПЕНТЕНОВЫХ СМЕСЕЙ

В предыдущем сообщении [1] были приведены результаты по дегидрогенизации изопентенов в изопрен на окисном катализаторе в присутствии паров воды. Было показано, что при температуре 580—620°, скорости пропускания 5000—8000 *мл/л·час* и разбавлении изопентенов парами воды в отношении 1 : 2,3—3,2 изопрен получается с выходом 27—36,4% на пропущенные и 88—92% на прореагировавшие изопентены. При получении изопрена из изопентана по двухстадийной схеме в первой стадии при дегидрогенизации изопентана получается смесь, состоящая после отделения водорода и легких газов из изопентана и изопентенов. Вследствие того, что выделение чистых изопентенов из этой смеси представляет большие трудности, мешающие применению этого метода, представляло интерес исследовать дегидрогенизацию изопентан — изопентеновых смесей без их предварительного разделения. По литературным данным, дегидрогенизацию изопентан — изопентеновых смесей рекомендуют проводить при пониженном давлении [2,3]. В настоящей работе мы исследовали дегидрогенизацию изопентан — изопентеновых смесей при разбавлении водяным паром.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по дегидрогенизации изопентан-изопентеновых смесей проводились нами по проточному методу в приборе, описанном ранее [1]. Опыты проводились при атмосферном давлении с разбавлением смесей парами воды в весовом отношении 1 : 3. Было установлено, что изопентан, разбавленный парами воды в отношении 1 : 3, при проведении над катализатором при температуре 580—620° и скорости 5500 *мл/л·час* дегидрируется в изопентен всего на 2—4% за проход, и ~0,3—0,8% изопентана разлагается с образованием легких газов (фигура ). Эти опыты показали возможность применения пара в качестве разбавителя при работе со смесями, содержащими изопентан. Опыты проводились на искусственных смесях изопентана 51% и изопентенов 49%, и на смесях, полученных при дегидрогенизации изопентана на алюмохромовом катализаторе *, близких по составу к указанному выше. Результаты опытов по изучению влияния температуры помещены в табл. 1, из которой видно, что выходы изопрена на пропущенную смесь при повышении температуры от 580 до 620° возрастают с 12,6 до 18,9%. Поскольку изопентан, как показано выше, в изопрен не дегидрируется, выходы изопрена при пересчете на пропущенные изопентены составляют 25,5% при 580°, 35,5% при 600° и 38,4% при 620° и на прореагировавшую изопентанизопентеновую смесь 94% при 580° и 86% при 620°. С увеличением скорости пропускания от 5300 до 7700 *мл/л·час* при температуре 600° уменьшается степень превращения смеси, и выходы изопрена снижаются до 28,7% на пропущенные изопентены и возрастают до 95,4% на прореагировавшую смесь (табл. 2).




Дегидрогенизация изопентана: *1* — степень превращения $C_5H_{12}$; *2* — выход $C_5H_{10}$ на пропущенный $C_5H_{12}$; *3* — газообразование в процентах; *4* — $C_2H_4$; *5* — $C_2H_6$; *6* — $CH_4$; *7* — $C_3 + C_4$

Вторая серия опытов была проведена с изопентан-изопентеновыми смесями, полученными при дегидрогенизации изопентана на алюмохромовом катализаторе. Опыты проводились в том же интервале температур со скоростью пропускания 5600 *мл/л·час* с разбавлением парами воды в весовом отношении 1 : 3. Как видно из табл. 3, здесь

* Смеси были получены из лабораторий Б. А. Казанского и Н. И. Шуйкина.

Таблица 1

**Влияние температуры на дегидрогенизацию изопентан — изопентеновых смесей (1 : 1)**

(Скорость пропускания смеси 6500 *мл/л·час*, разбавление парами воды в весовом отношении 1 : 3)

| | | Температура в °C | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 580 | 600 | 620 |
| Степень превращения смеси в % | | 13,4 | 19,3 | 21,8 |
| Анализ газов объемн. % | $CO_2$ | 3,2 | 5,0 | 6,0 |
| | $C_2H_4$ | 0,4 | 0,7 | 1,0 |
| | $C_4$ | 0,6 | 1,2 | 1,2 |
| | $H_2$ | 89,4 | 85,6 | 85,5 |
| | $CH_4$ | 3,4 | 6,2 | 6,5 |
| Состав катализата в % | $C_5H_8$ | 12,7 | 17,7 | 19,4 |
| | $C_5H_{10}$ | 35,4 | 30,3 | 33,6 |
| | $C_5H_{12}$ | 52,9 | 52,0 | 47,0 |
| Выход $C_5H_8$ на пропущенную смесь в % | | 12,6 | 17,4 | 18,9 |
| Выход $C_5H_8$ на пропущенные изопентены в % | | 25,5 | 35,3 | 38,4 |
| Выход $C_5H_8$ на прореагировавшую смесь в % | | 94,0 | 91,0 | 86,5 |

Таблица 2

**Влияние скорости пропускания на дегидрогенизацию изопентан — изопентеновых смесей**

(температура 600°, разбавление парами воды 1 : 3)

| Изопентан-изопентеновые смеси | | Искусственные смеси | | | Смеси, полученные дегидрированием изопентана | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Состав смеси: | $C_5H_{10}$ | 49,3 | | | 43,0 | | |
| | $C_5H_{12}$ | 50,7 | | | 57,0 | | |
| Скорость подачи смеси в *мл/л/час* | | 5300 | 6500 | 7750 | 5300 | 6300 | 7100 |
| Степень превращения смеси в % | | 23,3 | 19,3 | 14,9 | 19,3 | 17,3 | 15,1 |
| Анализ газа в объемн. %: | $CO_2$ | 5,6 | 5,0 | 5,0 | 6,4 | 6,4 | 6,0 |
| | $C_2H_4$ | 1,0 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 1,0 | 1,0 |
| | $C_4$ | 0,2 | 1,0 | 0,8 | 0,8 | 1,2 | 1,0 |
| | $H_2$ | 84,3 | 86,0 | 85,0 | 84,8 | 82,9 | 83,8 |
| | $CH_4$ | 7,6 | 6,8 | 6,9 | 7,2 | 8,3 | 8,0 |
| Состав катализата в % | $C_5H_8$ | 19,3 | 18,1 | 14,4 | 18,0 | 16,3 | 14,5 |
| | $C_5H_{10}$ | 26,6 | 30,0 | 31,3 | 26,0 | 25,4 | 27,4 |
| | $C_5H_{12}$ | 54,0 | 52,0 | 54,0 | 55,0 | 58,3 | 58,1 |
| Выход изопрена на пропущенную смесь в % | | 18,9 | 17,8 | 14,2 | 17,7 | 16,3 | 14,4 |
| Выходы изопрена на пропущенные изопентены в % | | 38,4 | 36,3 | 28,7 | 41,0 | 37,7 | 33,6 |
| Выход изопрена на прореагировавшую смесь в % | | 89,6 | 91,0 | 94,4 | 92,0 | 94,0 | 91,0 |

наблюдается такая же закономерность, как и в опытах с искусственными смесями,— выходы изопрена на пропущенную смесь и степень превращения смеси увеличиваются с повышением температуры, а выходы изопрена на прореагировавшую смесь уменьшаются. В отличие от предыдущих опытов, в контактном газе содержится несколько больше углекислого газа и метана, образование которых происходит, по всей вероятности, за счет разложения изопрена, образующегося при дегидрогенизации изопентана в количестве ~3%. В табл. 2 сведены данные по влиянию скорости пропускания. Опыты проводились при температуре 600°. Лучшие результаты были получены при скорости пропускания 5300 *мл/л·час*. Выход изопрена 17,7% на пропущенную смесь и 92% — на прореагировавшую смесь.

Таким образом, полученные результаты показывают, что на исследованном катализаторе дегидрогенизацию изопентан-изопентеновых смесей можно проводить с разбавлением водяным паром. Лучшие условия для дегидрогенизации смесей — температура 600—620°, скорость пропускания 5000—6000 *мл/л·час* и разбавление парами воды в ве-

Таблица 3

**Влияние температуры на дегидрогенизацию изопентан-изопентеновых смесей, полученных при дегидрировании изопентана на алюмохромовом катализаторе**

(Скорость 5600 *мл/л·час*, разбавление 1 : 3, состав смеси — изопентан 55%, изопентены 45%)

| | | Температура в °C | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 580 | 600 | 620 |
| Степень превращения смеси в % | | 16,2 | 21,0 | 20,7 |
| Анализ газа в объемн. % | $CO_2$ | 4,2 | 6,6 | 6,8 |
| | $C_2H_4$ | 0,2 | 1,0 | 0,8 |
| | $C_4$ | 0,8 | 1,0 | 0,8 |
| | $H_2$ | 89,4 | 84,7 | 84,0 |
| | $CH_4$ | 5,2 | 7,5 | 7,6 |
| Состав катализата в % | $C_5H_8$ | 14,3 | 18,5 | 17,5 |
| | $C_5H_{10}$ | 29,0 | 26,5 | 25,7 |
| | $C_5H_{12}$ | 56,7 | 54,8 | 56,8 |
| Выход изопрена на пропущенную смесь в % | | 14,3 | 18,7 | 17,5 |
| Выход $C_5H_8$ на пропущенные изопентены в % | | 31,1 | 41,6 | 37,4 |
| Выход $C_5H_8$ на прореагировавшую смесь в % | | 86,4 | 88,1 | 81,2 |

совом отношении 1 : 3. В этих условиях выходы изопрена составляют 38—40% на пропущенные изопентены и 88—92% — на прореагировавшую смесь. Высокий выход изопрена на прореагировавшую смесь свидетельствует об отсутствии разложения углеводородов под влиянием водяного пара. Приведенные данные представляют интерес в том отношении, что при получении изопрена из изопентана по двухстадийной схеме или при использовании нефтяного сырья, получающегося при крекинге нефти (фракция $C_5$), отпадает необходимость в отделении изопентана из изопентенов, и что дегидрогенизацию изопентан-изопентеновых смесей можно проводить с разбавлением водяным паром. Катализатор отличается высокой селективностью и способен работать длительное время без регенерации.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовалась дегидрогенезация изопентан-изопентеновых смесей при разбавлении водяным паром.
2. Изопрен получается с выходом 38%, считая на исходный изопентен и более 90% на прореагировавшую смёсь.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.VII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Докл. АН СССР, 120, 297 (1958).
2. G. M. Mavity, E. E. Zetterholm, Trans. Amer. Inst. Chem. Engs. 40, 473 (1944).
3. Ю. А. Горин, А. А. Васильев и А. Н. Макашина, Хим. пром-сть, № 1, 1 (1958).

---

*С. П. ЖДАНОВ*

## О ВЫДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ КВАРЦА

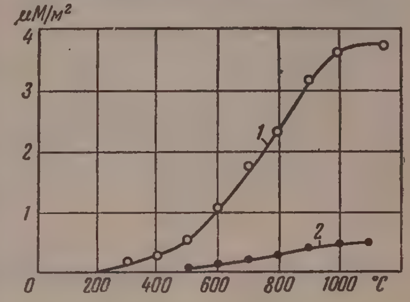
О выделении водорода при прокаливании кварца в вакууме сообщается в работах [1, 2]. Штобер [2] производил количественные определения водорода, выделяющегося при прокаливании кварца, на нескольких образцах различного происхождения. По его представлениям, источником образования водорода при прокаливании кварца являются поверхностные группы ОН, которые при высоких температурах диссоциируют по схеме:

$$2Si\left(\frac{O}{2}\right)_3 OH \to 2Si\left(\frac{O}{2}\right)_3 O + H_2.$$

Если проанализировать данные Штобера, то можно заметить, что количества водорода, выделяющиеся в расчете на единицу поверхности у разных образцов кварца, весьма неодинаковы и в отдельных случаях превосходят максимально возможное содержание гидроксилов на единице поверхности кварца. Из этих данных, по крайней мере следует, что поверхностные группы ОН кварца не могут быть единственным источником образования $H_2$ при прокаливании, а сама возможность диссоциации их с выделением водорода нуждается в экспериментальном подтверждении.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе для выяснения природы водорода, выделяющегося при прокаливании кварца, один и тот же порошок горного хрусталя подвергался двукратному прокаливанию. В первом опыте прокаливался исходный порошок кварца непосредственно после его получения, во втором — ранее прокаленный при 1150° порошок в течение месяца обрабатывался водой, в целях регидратации поверхности кварца, и затем был подвергнут повторному прокаливанию. В результате регидратации произошло возрождение гидроксилов на поверхности, и количество их, по данным дегидратации, оказалось равным 9,4 $\mu M/м^2$*. Если водород образуется за счет групп ОН гидратированной поверхности кварца, то выделение его должно наблюдаться как при первом, так и при повторном прокаливании. Если же выделяющийся водород находился в природных кристаллах кварца в свободном состоянии, то в повторном опыте водород не должен обнаруживаться.




Выделение водорода при прокаливании кварца в вакууме:

*1* — исходный гидратированный образец; *2* — тот же образец, регидратированный после первого прокаливания

Прокаливание порошка горного хрусталя производилось в специальной установке в кварцевой ампуле, сообщающейся с ртутным насосом через охлаждаемую жидким азотом ловушку. Водород определялся в откачиваемых насосом неконденсирующихся при —195,6° газах, после сжигания его на платиновом контакте. Определения показали, что в составе неконденсирующихся газов, кроме водорода, никаких других газов не имеется.

На фигуре представлены результаты определения водорода, выделившегося при прокаливании одного и того же порошка горного хрусталя в первом *1* и повторном *2* опытах. При первом прокаливании выделилось значительно больше водорода, чем при повторном. Это могло быть связано с выделением водорода, находившегося в кристаллах горного хрусталя в свободном состоянии. В процессе первого нагревания кварца этот свободный водород был удален из кристаллов, и водород, найденный при повторном нагревании, мог образоваться только за счет групп ОН регидратированной поверхности.

Эти опыты являются непосредственным доказательством возможности диссоциации гидроксильных групп поверхности кварца при температурах выше 500° с образованием водорода. В результате такой диссоциации на поверхности кварца, вероятно, образуются активные кремнекислородные группы, несущие свободные валентности

```
  OH           O           OH              ¦             O             ¦
  |          /   \         |               O           /   \           O
  |         /     \        |               |          /     \          |
—Si — O — Si       Si — O — Si  ——→  — Si — O — Si       Si — O —Si — + H2.     (1)
  |        |\     /|       |               |         |\     /|         |
```

В отличие от кварца при прокаливании силикагеля КСК-2 выделения водорода не было обнаружено, и вода образовывалась даже в тех условиях, когда на поверхности

```
  OH           O         HO              OH          O···H–O
  |          /   \        |              |          /    \
 –Si–O–Si         Si–O–Si–   ——→      –Si–O–Si       Si       Si–  ——→
  |        \ O /          |              |        \ O / \ O /
                                                                          (2)
      OH      OH             O                    O            O
      |       |            /   \                /   \        /   \
——→ –Si–O–Si–O–Si            Si–   ——→    –Si        Si–O–Si        Si– + H2O
      |       |       \ O /                     \ O /        \ O /
```

* Эта величина близка к нижнему пределу возможных изменений количества гидроксилов на поверхности кварца в состоянии предельной ее гидратации (9,9—12,6 $\mu M/м^2$).

силикагеля оставались лишь отдельные, далеко отстоящие друг от друга гидроксилы. Выделение воды в этих условиях возможно, очевидно, лишь в результате поверхностной миграции протонов, которая в случае силикагелей приводит к сближению изолированных гидроксилов, и не сопровождается разрывом связей и образованием зарядов и свободных валентностей (2). В случае кварца такая поверхностная миграция протонов, по-видимому, затруднена в связи с жесткостью структуры поверхности кристалла [3].

Автор признателен Э. К. Келеру за интерес к работе и ее поддержку.

### ВЫВОДЫ

1. При прокаливании кварца в области температур выше 500° изолированные группы OH, остающиеся на поверхности кварца в этих условиях могут диссоциировать с образованием водорода. Приблизительно 10% от возможного предельного содержания гидроксилов на поверхности кварца диссоциируют таким образом.

2. При прокаливании силикагеля в этих же условиях наблюдается только выделение воды, что возможно лишь при допущении поверхностной миграции протонов.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
4.VII.1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Miller, Koll.-Z. 142, 117 (1955).
2. W. Stöber, Koll.-Z. 145, 17 (1956).
3. С. П. Жданов, Докл. АН СССР 115, 938 (1957).

---

*И. Н. НАЗАРОВ и Н. В. КУЗНЕЦОВ*

## СИНТЕЗ 1,2-ДИАЦЕТИЛЦИКЛАНОВ

Несмотря на то, что диацетилцикланы представляют большой интерес для препаративной химии, до настоящего времени описан лишь синтез диацетилциклогексана при помощи реакции диенового синтеза [1]. Поэтому казалось интересным разработать общий метод синтеза подобных соединений. Для этой цели в качестве исходных продуктов нами были использованы соответствующие кетонитрилы (III), которые в свою очередь легко получались присоединением синильной кислоты к ацетилцикленам (II)

(I) $(CH_2)_n$, $CH_2$, $C(OH)C{\equiv}CH$ → (II) $(CH_2)_n$, $CH{=}C{-}COCH_3$ → (III) $(CH_2)_n$, $CH{-}CN$, $CH\,COCH_3$ → (IV) $(CH_2)_n$, $CH{-}COOCH_3$, $CH{-}COCH_3$

(III) → (V) $(CH_2)_n$, $CH{-}CN$, $CH{-}C(CH_3)(OCH_2CH_2O)$ → (VI) $(CH_2)_n$, $CH{-}COCH_3$, $CH{-}COCH_3$

$n = 3, 4$

Присоединение синильной кислоты удобней всего осуществлять путем взаимодействия ацетилцикленов (II) с ацетонциангидрином по методике, описанной в одной из наших работ [2]. Таким путем из ацетилциклопентена получен нитрил ацетилциклопентанкарбоновой кислоты (III) ($n = 3$) с выходом до 80%, который при омылении метанольным раствором хлористого водорода при 0° дал метиловый эфир ацетилциклопентанкарбоновой кислоты (IV) ($n = 3$). Для доказательства строения последний был окислен щелочным раствором гипохлорита натрия в известную транс-циклопентандикарбоновую кислоту. Подобная реакция была осуществлена также на примере ацетилциклогексена (II) ($n = 4$).

Для синтеза 1,2-диацетилциклопентана (VI) ($n = 3$) нитрилацетилциклопентанкарбоновой кислоты (III) ($n = 3$) легко превращался в соответствующий кеталь (V) ($n = 3$), который после реакции с магниййодметилом и кислотного омыления с хорошим выходом давал диацетилциклопентан. Аналогичным путем нами был получен также диацетилциклогексан. Оба кетона при окислении щелочным раствором гипохлорита натрия превращались в известные транс-циклопентан и соответственно циклогександикарбоновые кислоты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Нитрил ацетилциклопентанкарбоновой кислоты** (III) ($n = 3$). Смесь 63 *г* ацетилциклопентена, 74 *г* ацетонциангидрина, 3 *г* соды и 150 *мл* водного метанола кипятилась с обратным холодильником 2 часа. Продукт реакции разбавлен хлороформом, промыт

разбавленной соляной кислотой и высушен сульфатом магния. После разгонки продукта реакции в вакууме получено 60 *г* нитрила ацетилциклопентанкарбоновой кислоты с т. кип. 138° (18 *мм*); $n_D^{18}$ 1,4640; найдено %: N 10,50; 10,42; $C_8H_{11}ON$. Вычислено %: N 10,22.

Полученный обычным путем 2,4-динитрофенилгидразон (красный) имеет т. пл. 110—111° (из метанола).

**Метиловый эфир ацетилциклопентанкарбоновой кислоты (IV).** К 150 *мл* абсолютного метанола, насыщенного при 0° сухим хлористым водородом, прибавлено медленно 60 *г* кетонитрила (III) ($n = 3$), так чтобы температура реакции не превышала 0°. Продукт реакции оставлен на ночь при комнатной температуре, после чего хлористый водород удалялся в вакууме, а остаток при перемешивании вылит в 10%-ный раствор углекислого калия. После экстракции хлороформом и обычной обработки продукта реакции получено 40 *г* метилового эфира ацетилциклопентанкарбоновой кислоты с т. кип. 124—128° (24 *мм*), $n_D^{18}$ 1,4560; найдено %: С 63,83; 63,90; Н 8,01; 8,10; $C_9H_{14}O_3$. Вычислено %: С 63,53; Н 8,23.

2,4-Динитрофенилгидразон (желтый) имеет т. пл. 101—102° (из водного метанола). 2 *г* полученного нами эфира обрабатывались избытком раствора гипохлорита натрия при 0°. После экстракции хлороформом водный слой нагревался 30 мин. при 60°, после чего подкислялся 20%-ной соляной кислотой. Остаток после упаривания в вакууме экстрагировался этанолом; этанол отгонялся, и после перекристаллизации остатка из воды получено 0,9 *г* транс-циклопентан-1,2-дикарбоновой кислоты с т. пл. 158—160°. Литературные данные [3]: т. пл. 160°.

**Нитрил ацетилциклогексанкарбоновой кислоты (III) ($n = 4$).** Смесь 59 *г* ацетилциклогексена, 71 *г* ацетонциангидрина, 4 *г* соды и 150 *мл* 80%-ного водного метанола кипятилась 3 часа. После описанной выше обработки получено 48 *г* нитрила ацетилциклогексанкарбоновой кислоты с т. кип. 158—161° (18 *мм*); $n_D^{18}$ 1,4715; найдено %: N 9,71; 9,65; $C_9H_{13}ON$. Вычислено %: N 9,27.

1,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 131—132° (из метанола). При окислении раствором гипохлорита натрия при 0° выделено 0,9 *г* транс-гексагидрофталевой кислоты с т. пл. 215—217°, не давшей депрессии с заведомым образцом.

**Кеталь нитрила ацетилциклопентанкарбоновой кислоты (V) ($n = 3$).** Смесь 27 *г* нитрила (III) ($n=3$). 0,05 *г* *p*-толуолсульфокислоты, 60 *мл* бензола и 15 *г* этиленгликоля кипятилась в колбе с водоотделителем до прекращения выделения воды. Продукт реакции промывался 10%-ным раствором углекислого калия, высушивался поташом. После отгонки бензола получено 25 *г* (68%) кеталя (V) ($n = 3$) с т. кип. 151—158° (20 *мм*); $n_D^{17}$ 1,4720; найдено %: N 7,45; 7,48; $C_{10}H_{15}O_2N$. Вычислено %: N 7,70.

**Кеталь нитрила ацетилциклогенксанкарбоновой кислоты (V) ($n = 4$).** Получался аналогично с выходом (75%) и имел следующие константы: т. кип. 168—171° (22 *мм*), $n_D^{18}$ 1,4800; найдено %: N 7,4; 7,47; $C_{11}H_{17}O_2N$. Вычислено %: N 7,1.

**Диацетилциклопентан (V) ($n = 3$).** Раствор 18,3 *г* кеталя (V) ($n = 3$) в 50 *мл* эфира прибавлялся по каплям при охлаждении и перемешивании к реактиву Гриньяра (из 3 *г* магния и 15 *г* йодистого метила в 50 *мл* эфира). По окончании прибавления кеталя реакционная смесь кипятилась 30 мин. с обратным холодильником и оставлена на ночь. Продукт реакции разлагался льдом и 10%-ной серной кислотой. Кислый раствор перемешивался в течение 2 час. при комнатной температуре, после чего экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния, а остаток после отгонки эфира перегонялся в вакууме. Получено 10 *г* диацетилциклопентана (VI) ($n= 3$), т. кип. 136—141° (22 *мм*); $n_D^{16}$ 1,4668; найдено %: С 70,54; 70,42; Н 8,65; 8,85; $C_9H_{14}O_2$. Вычислено %: С 70,12; Н 9,09.

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 218—219° (из метанола).

**Диацетилциклогексан (VI) ($n = 4$)**, полученный аналогично из кеталя (V) ($n=4$) с выходом 45%, имел следующие константы: т. кип. 173—176° (35 *мм*); $n_D^{16}$ 1,4760; найдено %: С 71,43; 71,63; Н 9,62; 9,82; $C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 71,43; Н 9,52.

2,2-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 178—179° (из спирта).

## ВЫВОДЫ

Разработан препаративно удобный метод синтеза 1,2-диацетилцикланов, исходя из легко доступных ацетилцикленов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.VII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Levisalle, Bull. Soc. chim. France, 997 (1957).
2. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Ж. Общ. химии 24, 466 (1954).
3. G. Aspinal, W. Backer, J. Chem. Soc. 1950, 743.

*Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. А. ЩЕГОЛЕВА*

## ДЕЙСТВИЕ СЕЛЕНА НА БОРТРИАЛКИЛЫ

Как известно, бортриалкилы чрезвычайно легко реагируют с кислородом, превращаясь в зависимости от условий в эфиры диалкилборных ($R_2BOR$) или моноалкилборных кислот [$RB(OR)_2$] [1]. Одним из нас и Бубновым недавно показано, что при температуре 140—180° бортриалкилы вступают также в реакцию с серой, образуя эфиры диалкилтиоборных кислот $R_2BSR$ [2]. Представлялось поэтому интересным изучить поведение этого типа борорганических соединений по отношению к селену.

Оказалось, что бортриалкилы реагируют с селеном, причем эта реакция протекает весьма своеобразно. При нагревании смеси три-н. бутилбора и селена при температуре 220—250° наблюдается постепенное растворение селена, сопровождающееся энергичным выделением газообразных продуктов. В результате реакции образуется вещество с т. кип. 134—135° (2 *мм*), имеющее состав $C_8H_{18}B_2Se_3$. Определение молекулярного веса дает значения, соответствующие приводимой формуле. При гидролизе этого соединения выделена н.бутилборная кислота, что указывает на наличие в нем связи B—C.

Мы предполагаем, что полученное нами соединение обладает циклической структурой [1]. В соответствии с правилами наименования насыщенных пятичленных гетероциклических систем[3] мы называем его 3,5-ди-н. бутил-3,5-дибор-1,2,4-триселенолан.

$$\begin{array}{ccc} & Se_{1}-Se_{2} & \\ & | \quad\quad | & \\ n\text{-}C_4H_9B^5 & & {}^3B-C_4H_9 \\ & \diagdown \; Se \; \diagup & \end{array}$$

**(I)**

Выделяющийся в ходе реакции газ содержит водород и бутилен. Течение реакции выражается нижеследующим уравнением:

$$2\,(C_4H_9)_3B + 3Se \rightarrow 4C_4H_8 + 2H_2 + \begin{array}{ccc} & Se-Se & \\ & | \quad\quad | & \\ C_4H_9-B & & B-C_4H_9 \\ & \diagdown \; Se \; \diagup & \end{array}$$

Аналогичная реакция имеет место при нагревании триизобутилбора с селеном, в результате чего образуется 3,5-диизобутил-3,5-дибор-1,2,4-триселенолан (II).

3,5-Диалкил-3,5-дибор-1,2,4-триселеноланы представляют собой желтые вязкие жидкости, очень чувствительные к влаге и кислороду воздуха. Действие н. бутилового спирта на 3,5-ди-н. бутил-3,5-дибор-1,2,4-триселенолан приводит к образованию металлического селена, селенистого водорода и н.бутилового эфира н.бутилборной кислоты

$$\begin{array}{ccc} & Se-Se & \\ & | \quad\quad | & \\ C_4H_9-B & & B-C_4H_9 \\ & \diagdown \; Se \; \diagup & \end{array} + 4C_4H_9OH \rightarrow 2C_4H_9B(OC_4H_9)_2 + 2H_2Se + Se.$$

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции с борорганическими соединениями проводились в атмосфере азота.

**3,5-Ди-н.бутил-3,5-дибор-1,2,4-триселенолан** (I). Реакция между бортриалкилами и селеном проводилась в двугорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, выделяющийся газ пропускался через ловушку, охлаждаемую до — 70°, где конденсировался бутилен и затем собирался в газометре. Смесь 36,4 *г* (0,2 *мол*) три-н. бутилбора и 16 *г* (0,2 *г*-атом) селена нагревалась при температуре 220—250° в течение 13 час. до полного растворения селена. При 220° начиналось энергичное выделение газа, которое затем равномерно продолжалось до окончания реакции. В опыте получено 1800 *мл* водорода (60% от теорет.) и 13,6 *г* бутилена (91%), идентифицированного в виде 1,2 -дибромбутана, т. кип. 163—166°.

Жидкие продукты реакции подвергались фракционированной перегонке, в результате которой выделены две основные фракции: I — с т. кип. 90—95° (7 *мм*) — 9,0 *г*, представляющая собой исходный три-н.бутилбор, и II — с т. кип. 165—170° (7 *мм*)

в количестве 19,1 *г* — 3,5 ди-н.бутил-3,5-дибор-1,2,4-триселенолан; выход 77%. При повторной перегонке вещество имело т. кип. 134—135° (2 *мм*); $d_4^{20}$ 1,5642

Найдено %: C 26,87; 26,89; H 5,11; 5,08; B 5,85; 5,74
$C_8H_{18}B_2Se_3$. Вычислено %: C 25,79; H 4,87; B 5,80;

Найдено *M*: 368; 348
Вычислено *M*: 372,74

**3,5-Диизобутил-3,5-дибор-1,2,4-триселенолан (II).** Смесь 36,4 *г* (0,2 *мол*) триизобутилбора и 16 *г* (0,2 *г*-атом) селена нагревалась в течение 10,5 час.; при 190° начиналось энергичное выделение газа, температура реакционной смеси постепенно повышалась до 220°. После окончания нагревания смесь подвергалась фракционированной перегонке. Получено 8,9 *г* триизобутилбора с т. кип. 60—70° (4 *мм*) и 16,6 *г* 3,5-диизобутил-3,5-дибор-1,2,4-триселенолана с т. кип. 128—130° (2 *мм*); $d_4^{20}$ 1,5481; выход 67% от теорет.

Найдено %: C 26,12; 26,14; H 5,01; 5,12; B 5,91; 5,62
$C_8H_{18}B_2Se_3$. Вычислено %: C 25,79; H 4,87; B 5,80

В опыте получено также 11,6 *г* (77,5%) изобутилена.

**Гидролиз 3,5-ди-н. бутил-3,5-дибор-1,2,4-триселенолана.** В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, вводом для азота и обратным холодильником, конец которого был соединен со склянкой, содержащей водный раствор едкого натра, помещался эфирный раствор 4,4 *г* (0,012 *мол*) 3,5-ди-н. бутил-3,5-дибор-1,2,4-триселенолана и к нему при комнатной температуре прибавлялся раствор 0,85 *г* (0,047 *мол*) воды в 5 *мл* тетрагидрофурана. Сразу появлялся красный осадок селена, при стоянии превращающегося в черную модификацию, который отфильтровывался и промывался эфиром. Получено 0,9 *г* (0,011 *мол*) селена. Из фильтрата после удаления растворителя получено 2,0 *г* белого кристаллического вещества, представляющего собой н. бутилборную кислоту с т. пл. 87—88°; выход кислоты 83% от теорет.

**Действие н. бутилового спирта на 3,5-ди-н. бутил-3,5-дибор-1,2,4-триселенолан.** К охлаждаемому до —70° раствору 7,9 *г* (0,021 *мол*) 3,5-ди-н. бутил-3,5-дибор-1,2,4-триселенолана в 10 *мл* изопентана прибавлялось 2,8 *г* (0,04 *мол*) н. бутилового спирта, разбавленного 5 *мл* изопентана. Сразу начиналось образование красного осадка, количество которого увеличивалось по мере прибавления спирта. После того как весь спирт был прибавлен, реакционная смесь медленно нагревалась до комнатной температуры; отгоняющийся при этом селенистый водород (1,5 *г*) конденсировался в ловушке, охлаждаемой до —70°. Из реакционной смеси отфильтровывался селен (0,8 *г*), удалялся растворитель, а остаток подвергался фракционированной перегонке. Собраны фракции: I — с т. кип. 76—83° (2 *мм*); 3,7 *г* и II — с т. кип. 130—135° (2 *мм*); 3,8 *г*.

Фракция I представляла собой н. бутиловый эфир н. бутилборной кислоты, который при повторной перегонке кипел при 120 —121° (24 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4160. Выход эфира н. бутилборной кислоты составлял 86% (в расчете на н. бутиловый спирт.). Фракция II представляла собой исходный 3,5-ди-н. бутил-3,5-дибор-1,2,4-триселенолан (48% от взятого в реакцию).

## ВЫВОДЫ

Бортриалкилы реагируют при 220—250° с селеном с образованием циклических борселенистых соединений состава $R_2B_2Se_3$, олефинов и водорода.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Johnson, M. Van Campen, J. Amer. Chem. Soc. 60, 121 (1938).
2. Б. М. Михайлов и Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, № 1.
3. A. Patterson, The Ring Index, N. Y., 1940.

*В. И. ГУНАР, С. И. ЗАВЬЯЛОВ и А. И. КРОТОВ*

## СИНТЕЗ И АНТИГЕЛЬМИНТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИГИДРОРЕЗОРЦИНА, СОДЕРЖАЩИХ РАЗВЕТВЛЕННЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

До настоящего времени в литературе не описаны производные дигидрорезорцина, содержащие длинные разветвленные цепи. Между тем подобные соединения могли бы представить интерес для испытаний на различные виды биологической активности. Нами найдено, что дигидрорезорцин может быть проалкилирован с выходом ~50% разветвленными аллильными бромидами, полученными ранее Назаровым с сотрудниками [1]. Этим способом нами синтезированы 2-(3′,7′-диметил-$\Delta^{2'}$-октенил)-дигидрорезорцин, т. пл. 91—104° (из водного метанола). (Найдено %: С 76,26; 76,32; Н 10,42; 10,41; $C_{16}H_{26}O_2$. Вычислено %: С 76,75; Н 10,47), 2-(3′,7′-диметил-$\Delta^{2',6'}$-октадиенил)-дигидрорезорцин, т. пл. 101—104° (из водного метанола) (найдено %: С 77,25; 77,05; Н 9,83; 9,85; $C_{16}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 77,39; Н 9,74) и 2-(3′, 7′, 11′-триметил-$\Delta^{2'}$-додециленил)-дигидрорезорцин, т. пл. 74—76° (из водного метанола) (Найдено %: С 78,63; 78,79; Н 11,29; 11,40; $C_{21}H_{38}O_2$. Вычислено %: С 78,70; Н 11,32). Эти дикетоны при кипячении с уксусным ангидридом с высокими выходами дали соответствующие энолацетаты, т. кип. 135—137° (0,05 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4892 (Найдено %: С 73,72; 73,79; Н 9,52; 9,41; $C_{18}H_{28}O_3$. Вычислено %: С 73,93; Н 9,65), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 136—136,5° (из метанола); $\lambda_{max}$ 368,5 *мμ* (гептан) (Найдено %: N 12,70; 12,95; $C_{24}H_{32}N_4O_6$. Вычислено %: N 12,41), т. кип. 140—142° (0,05 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5022 (Найдено %: С 73,64; 73,63; Н 8,82; 8,76; $C_{18}H_{26}O_3$. Вычислено %: С 74,44; Н 9,02), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 120—121° (из метанола); $\lambda_{max}$ 368,5 mμ (гептан) (Найдено %: N 12,12, 12,16; $C_{24}H_{30}N_4O_6$. (Вычислено %: N 11,90), т. кип. 171—176° (0,05 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4855 (Найдено %: С 75,65, 75,61; Н 10,41, 10,31; $C_{22}H_{40}O_3$. Вычислено %: С 76,20; Н 10,56), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 101—102° (из метанола), $\lambda_{max}$ 368,5 *мм* (гептан). (Найдено %: N 10,51; 10,59; $C_{28}H_{44}O_6N_4$. Вычислено %: N 10,32). Все полученные соединения обладают антигельминтным действием. При испытаниях на кошках и мышах энолацетат 2-(3′, 7′, 11′-триметил-$\Delta^{2'}$-додециленил)-дигидрорезорцина проявил высокую активность против аскаридоза, сифичиоза и трихоцефалеза.

### ВЫВОДЫ

Осуществлено алкилирование дигидрорезорцина разветвленными аллильными бромидами. Полученные при этом 2-алкилпроизводные, а также их энолацетаты обладают антигельминтным действием. Наиболее активным оказался энолацетат 2-(3′,7′,11′-триметил-$\Delta^{2'}$-додециленил)-дигидрорезорцина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и Институт малярии, медицинской
паразитологии и гельминтологии
Минздрава СССР

Поступило
10.VII.1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Б. П. Гусев и В. И. Гунар, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1267.

---

*Н. И. РИЗПОЛОЖЕНСКИЙ и М. А. ЗВЕРЕВА*

## ПРОИЗВОДНЫЕ β, β-ДИХЛОРВИНИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В нашей лаборатории еще в 1950 г. Арбузовым и Алимовым [1] изучалось взаимодействие эфиров пирофосфористой кислоты с альдегидами. В числе других реакций изучалось взаимодействие тетраэтилпирофосфита и триэтилфосфита с хлоралем. Авторы пришли к выводу, что пирофосфиты и фосфиты реагируют с хлоралем по схеме перегруппировки Арбузова с образованием эфиров фосфиновой кислоты. Позднее (в 1954 г.) появилась работа Перкова [2], в которой было показано, что Арбузов и Алимов осуществили весьма интересную реакцию эфиров трехвалентного фосфора с хлоралем. Перков, а затем и другие авторы [3] доказали, что реакция эта протекает аномально с образованием β, β-дихлорвиниловых эфиров фосфорной кислоты.

С целью изучения свойств и в особенности для изучения физиологической активности (Алимов и Чепланова [4]) получили ряд β, β-дихлорвиниловых амидоэфиров фосфорной кислоты.

Поскольку в нашей лаборатории было начато изучение реакции взаимодействия хлораля с эфирами трехвалентного фосфора, нам казалось небезынтересным распространить ее на производные алкил- и диалкилфосфинистых кислот, а также изучить физиологическую активность производных β,β-дихлорвинилового эфира этилфосфиновой кислоты. С этой целью были произведены реакции хлораля со следующими соединениями: $C_2H_5P(OR)_2$, где $OR = OCH_3$; $OC_2H_5$; $OC_3H_7$-*n*; $OC_3H_7$-*i*; $OC_5H_{11}$-*n*; $OCH_2C_6H_5$; $(C_2H_5)_2POR$ и $C_2H_5P(N(R')_2)(OR)$, где $R'=CH_3$ и $C_2H_5$, а $OR = OCH_3$. В результате были получены соответствующие производные β,β-дихлорвинилового эфира этилфосфиновой кислоты. Основные физико-химические константы и анализы полученных соединений представлены в табл. 1.

Таблица 1

| № по пор. | Формула соединений | Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.) | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MR найдено | MR вычислено | Выход в % | Найдено в % P | Найдено в % Cl | Вычислено в % P | Вычислено в % Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $C_2H_5P(O)(OCH_3)(OCH=CCl_2)$ | 65—66 (0,5) | 1,3333 | 1,4680 | 45,66 | 45,32 | 60,5 | 14,31<br>14,24 | 32,35<br>32,45 | 14,12 | 32,42 |
| 2 | $C_2H_5P(O)(OC_2H_5)(OCH=CCl_2)$ | 71—72 (1,0) | 1,2734 | 1,4637 | 50,47 | 50,04 | 67,5 | 13,12<br>13,25 | 30,50<br>30,32 | 13,30 | 30,47 |
| 3 | $C_2H_5P(O)(OC_3H_7\text{-}n)(OCH=CCl_2)$ | 83—86 (0,5) | 1,2314 | 1,4620 | 55,39 | 54,66 | 68 | 12,71<br>12,65 | 28,48<br>28,60 | 12,55 | 28,74 |
| 4 | $C_2H_5P(O)(OC_3H_7\text{-}i)(OCH=CCl_2)$ | 73—74 (0,5) | 1,2260 | 1,4575 | 54,92 | 54,66 | 73 | 12,72<br>12,61 | 28,63<br>28,68 | 12,55 | 28,74 |
| 5 | $C_2H_5P(O)(OC_4H_9\text{-}n)(OCH=CCl_2)$ | 92—93 (0,5) | 1,2002 | 1,4624 | 59,81 | 59,28 | 68,5 | 11,94<br>11,85 | 27,05<br>26,95 | 11,88 | 27,20 |
| 6 | $C_2H_5P(O)(OC_4H_9\text{-}i)(OCH=CCl_2)$ | 89—90 (0,5) | 1,1899 | 1,4570 | 59,76 | 59,28 | 73 | 12,05<br>12,14 | 27,11<br>26,81 | 11,88 | 27,20 |
| 7 | $C_2H_5P(O)(OC_5H_{11}\text{-}n)(OCH=CCl_2)$ | 100—101 (0,5) | 1,1672 | 1,4591 | 64,45 | 63,90 | 70,5 | 11,34<br>11,26 | 25,55<br>25,68 | 11,27 | 25,82 |
| 8 | $C_2H_5P(O)(OCH_2C_6H_5)(OCH=CCl_2)$ | 132—133 (0,5) | 1,2805 | 1,5220 | 70,29 | 69,54 | 82,5 | 10,73<br>10,61 | 23,84<br>23,75 | 10,51 | 24,07 |
| 9 | $C_2H_5P(O)(OCH_2-CH=CH_2)(OCH=CCl_2)$ | 76—78 (0,5) | 1,2623 | 1,4740 | 54,55 | 54,18 | 82,8 | 12,75<br>12,54 | 28,71<br>28,65 | 12,65 | 28,98 |
| 10 | $C_2H_5P(O)(N(CH_3)_2)(OCH=CCl_2)$ | 80—82 (2,0) | 1,2482 | 1,4714 | 51,99 | 52,33 | 52 | 13,54<br>13,42 | 30,38<br>30,45 | 13,36 | 30,60 |
| 11 | $C_2H_5P(O)(N(C_2H_5)_2)(OCH=CCl_2)$ | 92—93 (1,0) | 1,1974 | 1,4758 | 61,22 | 61,57 | 50 | 12,17<br>12,08 | 27,44<br>27,15 | 11,92 | 27,30 |
| 12 | $(C_2H_5)_2P(O)OCH=CCl_2$ | 81—83 (0,5) | 1,2465 | 1,4810 | 49,55 | 48,91 | 70 | 14,45<br>14,22 | 32,46<br>32,64 | 14,29 | 32,72 |

Предварительные испытания физиологической активности некоторых из этих соединений, проведенные в физиологической лаборатории КФАН СССР под руководством И. Д. Неклесовой, показали, что эти соединения обладают высокой физиологической

активностью и с этой точки зрения заслуживают внимания и дальнейшего более детального изучения.

В ходе работы были синтезированы неописанные эфиры этилфосфинистой кислоты. Эти эфиры были получены по методике, описанной нами ранее [5]. Основные константы полученных эфиров представлены в табл. 2.

Таблица 2

| № по пор. | Формула эфиров | Т. кип. в °C ($p$ в *мм* рт. ст.) | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MR найдено | MR вычислено | Выход в % | P в % найдено | P в % вычислено |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $C_2H_5P(OCH_2C_6H_5)_2$ | 140—141(1,5) | 1,0761 | 1,5499 | 81,18 | 81,03 | 73 | 11,42<br>11,28 | 11,30 |
| 2 | $C_2H_5P(OCH_2—CH=CH_2)_2$ | 65—67 (11) | 0,9396 | 1,4553 | 50,32 | 50,34 | 81 | 17,67<br>17,75 | 17,80 |
| 3 | $C_2H_5P(OC_5H_{11}\text{-}n)_2$ | 81—82 (2) | 0,8834 | 1,4390 | 69,71 | 69,74 | 76 | 13,31<br>13,19 | 13,33 |
| 4 | $C_2H_5P<^{N(CH_3)_2}_{Cl}$ | 51—52 (16) | 1,0271 | 1,4855 | 38,97 | 39,25 | 73,5 | 22,32<br>22,27 | 22,22 |
| 5 | $C_2H_5P<^{N(CH_3)_2}_{OC_3H_7\text{-}i}$ | 71—73 (27) | 0,8932 | 1,4377 | 47,91 | 48,20 | 65 | 19,21<br>19,25 | 19,01 |

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез метилового, β,β-дихлорвинилового эфира этилфосфиновой кислоты.** В четытехгорловую колбу с мешалкой, термометром, обратным холодильником, трубкой для ввода $CO_2$ и капельной воронкой помещалось: 13,9 *г* хлораля и 25 *мл* бензола. При наружном охлаждении реакционной колбы было прилито по каплям 11,5 *г* метилового эфира этилфосфинистой кислоты, растворенного в 15 *мл* бензола. Прикапывание эфира велось с такой скоростью, чтобы температура в колбе была —10, —5°. Затем охлаждение прекращалось, а продукты реакции перемешивались один час при комнатной температуре и 30—40 мин. при нагревании (рефлюксе бензола). Бензол отогнан в вакууме, а остаток фракционировался из колбы Арбузова. Получено 16 *г* метилового, β,β-дихлорвинилового эфира этилфосфиновой кислоты с константами, указанными в табл. 1. Все остальные эфиры были получены аналогично только что описанному.

## ВЫВОДЫ

Взаимодействием хлораля с эфирами этилфосфинистой и диэтилфосфинистой кислот получены производные β,β-дихлорвинилового эфира этил- и диэтилфосфиновой кислот.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
12.VII.1958

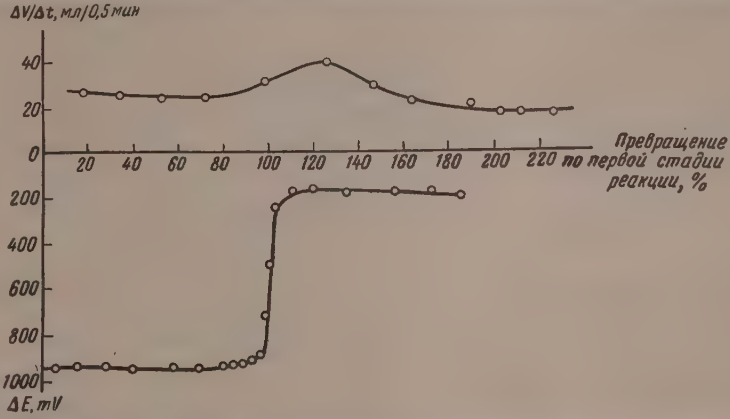
## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов и П. И. Алимов, Изв. КФАН СССР № 1, 31 (1950); Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1951, 531.
2. W. Perkow, Ber. 87, 755 (1954).
3. W. Perkow, E. W. Krockow, K. Knoevenagel, Ber. 88, 662 (1955); W. F. Barthel, B. H. Alexander, P. A. Gianoy, S. A. Hall, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2424 (1955); I. F. Allen, O. H. Jonson, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2871 (1955); А. Н. Пудовик и Н. М. Лебедева, Докл. АН СССР 101, 889 (1955); Ж. общ. химии 25, 2235 (1955).
4. П. И. Алимов и И. В. Чепланова. Изв. КФАН СССР 4, 43 (1957).
5. Б. А. Арбузов и Н. И. Ризположенский. Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, 854; 1955, 1021.

*А. А. БАЛАНДИН, М. Л. ХИДЕКЕЛЬ и В. В. ПАТРИКЕЕВ*

## О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ СВОБОДНОГО РАДИКАЛА 1, 1-ДИФЕНИЛ-2-ПИКРИЛГИДРАЗИЛА НА РОДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Изучая влияние энергии сопряжения на кинетику каталитического гидрирования различных соединений, мы выбрали в качестве одного из объектов исследования 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил (I) — очень устойчивый свободный радикал [1]. Твердый (I) катализирует *о*, *р*-превращение водорода [2], поэтому изучение его способности к гидрогенизации представляло интерес и в этом отношении. Кинетика каталитического гидрирования свободных радикалов до сих пор не изучалась, хотя имеется указание на медленное присоединение водорода при гидрогенизации трифенилметила на платине [3]. С точки зрения мультиплетной теории, каталитическое гидрирование свободных радикалов должно идти с осуществлением «половинного индекса» так, что




Фиг. 1. Гидрирование 1, 1-дифенил-2-пикрилгидразила. Исходная концентрация — 0,0746 *моль/л*, количество катализатора — 1 *г*; 20°; 1 *атм*. Верхняя часть: кинетическая кривая по поглощенному водороду; нижняя часть — потенциальная кривая

промежуточной формой является $>\underset{|\;\;|}{\mathrm{NH}}$. При этом реакции гидрирования должна предшествовать одноточечная адсорбция радикала, возможность которой признавалась одним из авторов еще в 1929 г. [4].

Мы синтезировали (I) по методу Гольдшмидта и Ренна из 1,1-дифенил-2-пикрилгидразина (II) [5]. Продукт перекристаллизовывался два раза из абсолютного эфира. Гидрирование производилось в утке на быстроходной качалке. В качестве катализатора был применен 0,08% Rh на активированной окиси алюминия. Металл осаждался на носителе в виде черни. Для каждого опыта бралась новая навеска катализатора в количестве 1 *г*. Скорость реакции измерялась по уменьшению объема водорода, причем объем газа приводился к НТД. Для изучения реакции применялся потенциометрический метод [6]; в качестве электрода сравнения был взят насыщенный каломельный полуэлемент. Растворителем служила водная уксусная кислота; в этом растворе при невысоких температурах радикал устойчив, что было установлено еще в работе [5]. Для проверки мы провели сравнительное титрование (I) гидрохиноном [5]. Из одного раствора (в уксусной кислоте) отбирались пробы в течение 12 час. и титровались. Титр (I) в течение 12 час. стояния раствора не изменился. Все же для большей тщательности кинетических опытов приготовление раствора (I) в уксусной кислоте производилось непосредственнно перед гидрированием.

Нами установлено, что (I) гидрируется последовательно, причем первой стадией является реакция насыщения радикала:

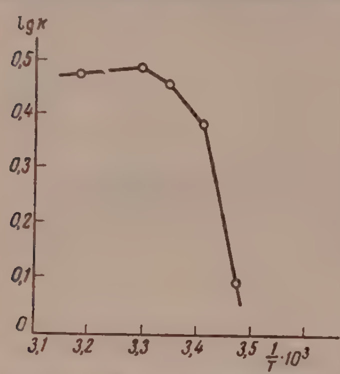
$$2\ (C_6H_5)_2N-\dot{N}-C_6H_2(NO_2)_3 \xrightarrow{H_2} 2\ (C_6H_5)_2N-NH-C_6H_2(NO_2)_3.$$

(I) (II)

Далее происходит реакция гидрирования полинитросоединения — дифенилпикрилгидразина, подробно нами не изучавшаяся. Последовательность гидрирования была выяснена титрованием уксуснокислым раствором гидрохинона. Отметим, что во время гидрирования происходит изменение окраски раствора: если пробу нанести на фильтровальную бумагу, то, если раствор содержит (I), пятно имеет глубоко фиолето-

вый, перманганатный цвет, в то время как (II) дает темно-бурое пятно. Титрование гидрохиноном проб, отбираемых по ходу реакции гидрирования заранее составленной смеси (I) и (II) (в соотношении 1 : 1), показало, что и в этом случае сначала гидрируется радикал.

Последовательный характер гидрогенизации (I) четко фиксируется на потенциальной кривой. Как видно из фиг. 1 (нижняя часть), адсорбция (I) на катализаторе вызывает необычно большое смещение потенциала катализатора в анодную сторону (на 950 mV). Столь большой сдвиг потенциала связан, очевидно, с особым характером взаимодействия радикала с поверхностью. Пока идет гидрирование большей части (I), потенциал катализатора остается практически постоянным. В момент, соответствующий окончанию первой стадии гидрирования, происходит резкое повышение потенциала — на 770 mV, так что сдвиг потенциала катализатора от обратимого водородного потенциала составляет 180 mV. Последовательный характер процесса отображается и на кинетической кривой, хотя и в менее четкой форме. Из фиг. 1 (верхняя часть) видно, что начало гидрирования (II) характеризуется некоторым увеличением скорости.




Фиг. 2. Температурная зависимость скорости гидрирования 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила

Нами определялось влияние концентрации (I), температуры и количества катализатора на скорость реакции. Гидрирование (I) идет с постоянной скоростью, увеличение концентрации в 2 раза и уменьшение — в 3 раза практически не меняет скорости гидрирования. Отсюда можно заключить, что гидрогенизация (I) подчиняется уравнению нулевого порядка. Константа скорости меняется прямо пропорционально количеству катализатора при изменении его от 0,5 до 2 *г*. Изменение логарифма константы скорости реакции от обратной температуры показано на фиг. 2. Видно, что кажущиеся энергии активации различаются для разных интервалов температур: для интервала 15—20° кажущаяся энергия активации равна 21 *ккал/моль*, далее энергия активации меняется до значения 7 *ккал/моль*. Температурная зависимость с максимумом известна и для других случаев [7]. Большую величину кажущейся энергии активации можно понять, учитывая роль десорбции продукта первой стадии гидрогенизации (I) с поверхности катализатора.

Особо отметим низкую скорость каталитического гидрирования (I). Стерические факторы не могли сказаться на константе скорости гидрирования радикала. Малая величина константы скорости гидрогенизации объясняется наличием у радикала значительной энергии сопряжения. Константа скорости гидрогенизации (I) сравнима по величине с константами скорости гидрогенизации ароматических соединений. Так, например, опыты по гидрированию бензола, проведенные в таких же условиях, что и опыты по гидрированию (I), показали, что бензол, гидрирующийся по уравнению нулевого порядка близко к обратимому водородному потенциалу, имеет константу скорости, равную 3,6 *мл/мин*, в то время как константа скорости для (I) равна 5,0 *мл/мин*. Данное обстоятельство подтверждает указанную в [8] необходимость учета энергии сопряжения при использовании энергетических уравнений мультиплетной теории [8], а также учета этой энергии при исследовании влияния строения соединения на скорость его каталитического гидрирования.

## ВЫВОДЫ

1. Свободный радикал 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил гидрируется на родиевом катализаторе последовательно, присоединяя сначала водород по свободной валентности; порядок реакции — нулевой.

2. Низкая скорость гидрогенизации 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила объясняется большой величиной его энергии сопряжения, обусловленной делокализацией свободного электрона.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.VII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. I. Turkevitch, P. V. Selwood, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1077 (1941).
2. L. G. Harrison, C. A. McDowell, Proc. Roy. Soc. A220, 77 (1953).
3. Сб., Organic chemistry I, № 4, 1944, стр. 559.
4. А. А. Баландин, Ж. русск. физ. хим. о-ва 61, 909 (1929).
5. S. Goldschmidt, K. Renn, Ber. 55, 628 (1922).
6. Д. В. Сокольский и В. А. Друзь, Ж. физ. химии 26, 364 (1952).
7. А. А. Баландин, Ж. общ. химии 25, 619 (1945).
8. А. А. Баландин, Докл. АН СССР 107, 85 (1956).

*В. Э. ВАССЕРБЕРГ, А. А. БАЛАНДИН и М. П. МАКСИМОВА*

# ОБ ОРИЕНТАЦИИ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ В МОНОМОЛЕКУЛЯРНОМ СЛОЕ НА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

При определении величины удельной поверхности $S$ по методу Брунауэра — Эмметта — Теллера пользуются величиной так называемой «элементарной площадки» $\sigma$, занимаемой одной молекулой адсорбата на поверхности. Значение $\sigma$ находят обычно из плотности вещества в жидком состоянии, принимая, что упаковка молекул в адсорбированном состоянии и в жидкости одинакова [1]. Значительные различия в величине $\sigma$ адсорбатов приводят к получению различных величин $S$ [2,3]. Рубинштейн и Вассерберг [4], применяя адсорбаты с различной величиной $\sigma$, показали влияние пористой структуры катализатора и предложили ввести понятие об эффективной удельной поверхности катализатора $S_{эфф}$.

Нами исследована адсорбция ряда веществ — низших предельных спиртов от $C_1$ до $C_4$, н. пентана и дихлорэтана на ряде образцов $Al_2O_3$ различного приготовления, а также на MgO-, $ThO_2$- и ZnO-катализаторах. Величину $S$ определяли расчетом по способу БЭТ по данным измерения изотерм адсорбции $CH_3OH$ при 25° вакуумным весовым методом*. Так же определяли и адсорбцию остальных веществ при монослойном покрытии. Результаты сведены в таблицу, где $a$ — величина адсорбции в точке $B$ (в *мМ/г*); $a'$ — абсолютная величина адсорбции в точке $B$(в $мМ/м^2 \cdot 10^4$), и $\sigma_{эфф}$— эффективная элементарная площадка (см. ниже) в $Å^2$. Как видно из данных таблицы, адсорбция (в *мМ/г*) низших алифатических спиртов на всех катализаторах в монослое закономерно убывает в ряду: $CH_3OH > C_2H_5OH > n\text{-}C_3H_7OH > n\text{-}C_4H_9OH > i\text{-}C_3H_7OH = i\text{-}C_4H_9OH > s\text{-}C_4H_9OH > t\text{-}C_4H_9OH$.

Приведенные в таблице результаты нельзя объяснить, исходя только из предположения о наличии в катализаторах микропор, не доступных для больших молекул. С этой точки зрения было бы неясно, например, почему наибольшие отклонения в величине $a'$ приходятся на образец $ThO_2$, малая величина $S$ для которого исключает возможность большого количества микропор. Если бы единственной причиной различий в величинах $a'$ была бы неодинаковая степень доступности поверхности вследствие микропористости, то эти величины для всех спиртов на разных катализаторах изменялись бы строго симбатно и отношения, например

$$\frac{a_{C_2H_5OH}}{a_{CH_3OH}} = \frac{a'_{C_2H_5OH}}{a'_{CH_3OH}}$$

и т. п., всегда были бы постоянны. Из данных таблицы следует, что это не так.

Очевидно, необходимо допустить, что величины $\sigma$ для различных спиртов не равны (или не близки) между собой, как это было бы в случае, если все адсорбированные молекулы были бы обращены к поверхности лишь своими гидроксильными группами (т. н. «лангмюровский частокол»). Величины $\sigma$ также не определяются однозначно линейными размерами молекул, а зависят в высокой степени и от химической природы катализатора. Иначе говоря, необходимо допустить, что наряду с «частокольной» адсорбцией существует также адсорбция, при которой к поверхности обращены два соседних (или не только соседних) углеродных атома, т. е. адсорбция с плоской ориентацией молекулы спирта. При такой адсорбции, естественно, больше сказывается влияние величины и характера углеродной цепи. Поэтому вместо истинной величины элементарной площадки (для $CH_3OH$ $\sigma = 24{,}2$ Å по [5]) следует в таких случаях ввести новое понятие — усредненное значение «эффективной величины элементарной площадки» $\sigma_{эфф}$, зависящее от соотношения чисел плоско и параллельно адсорбированных молекул и различное для одного и того же спирта на различных катализаторах. Изменение химической природы катализатора, как видно из данных таблицы, сильно влияет на $\sigma_{эфф}$.

Таким образом, различия в адсорбции молекул различной величины и конфигурации на исследованных нами катализаторах, по-видимому, в основном определяются различиями в ориентации соответствующих молекул в адсорбированном слое, т. е. различиями в величинах $\sigma_{эфф}$. Данные о возможности различной ориентации адсорбированных на $Al_2O_3$ молекул бензола содержатся в работе [6].

Интересно отметить, что приведенные в настоящей статье данные о наличии плоской ориентации при низкотемпературной адсорбции спиртов на $Al_2O_3$ можно рассматривать как экспериментальное подтверждение соображений, высказанных недавно Баландиным [7] в связи с применением мультиплетной теории к ферментативному катализу. В случае катализа металлами при высоких температурах, как следует из многочисленных кинетических опытов [8], внеиндексные заместители ориентированы пер-

* В этой работе, в качестве первого приближения, величина $\sigma$ для $CH_3OH$ принимается постоянной на всех исследованных образцах катализаторов. На самом деле она, как было показано нами в дальнейшем, также различна для различных образцов.

Таблица

| Адсорбаты | $Al_2O_3$I $S = 270$ м²/г | | | $Al_2O_3$II $S = 280$ м²/г | | | $Al_2O_3$III $S = 270$ м²/г | | | $Al_2O_3$IV $S = 204$ м²/г | | | $Al_2O_3$V $S = 200$ м²/г | | | $Al_2O_3$VI $S = 187$ м²/г | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $a$ в мМ/г | $a \cdot 10^4$ в мМ/м² | $\sigma_{эфф}$ в Å² | $a$ в мМ/г | $a \cdot 10^4$ в мМ/м² | $\sigma_{эфф}$ в Å² | $a$ в мМ/г | $a \cdot 10^4$ в мМ/м² | $\sigma_{эфф}$ в Å² | $a$ в мМ/г | $a \cdot 10^4$ в мМ/м² | $\sigma_{эфф}$ в Å² | $a$ в мМ/г | $a \cdot 10^4$ в мМ/м² | $\sigma_{эфф}$ в Å² | $a$ в мМ/г | $a \cdot 10^4$ в мМ/м² | $\sigma_{эфф}$ в Å² |
| $CH_3OH$ | 1,86 | 69,0 | 24,2 | 1,90 | 69,0 | 24,2 | 1,88 | 69,0 | 24,2 | 1,40 | 69,0 | 24,2 | 1,40 | 69,0 | 24,2 | 1,30 | 69,0 | 24,2 |
| $C_2H_5OH$ | 1,50 | 55,5 | 30,3 | 1,40 | 50,0 | 33,2 | 1,50 | 55,5 | 30,0 | 1,10 | 54,4 | 30,7 | 1,17 | 58,5 | 28,4 | 0,97 | 51,8 | 32,2 |
| $n$-$C_3H_7OH$ | 1,39 | 51,5 | 32,4 | 1,29 | 46,0 | 36,2 | 1,36 | 50,3 | 33,2 | | | | 1,02 | 51 | 32,6 | | | |
| $n$-$C_4H_9OH$ | 1,27 | 47,0 | 35,5 | 1,20 | 43,0 | 38,8 | 1,25 | 46,3 | 36,1 | | | | 1,00 | 50,0 | 33,3 | | | |
| $i$-$C_3H_7OH$ | 1,13 | 41,9 | 40,0 | 1,10 | 39,3 | 42,4 | 1,15 | 42,5 | 39,2 | 0,86 | 42,0 | 39,8 | 0,90 | 45,0 | 37,0 | 0,72 | 38,3 | 43,5 |
| $i$-$C_4H_9OH$ | 1,13 | 41,9 | 40,0 | 1,10 | 39,3 | 42,4 | 1,15 | 42,5 | 39,2 | | | | 0,90 | 45,0 | 37,0 | | | |
| $s$-$C_4H_9OH$ | 1,10 | 41,1 | 40,5 | 1,00 | 35,7 | 46,7 | 1,00 | 37,0 | 45,1 | 0,88 | 43,3 | 38,6 | 0,83 | 41,6 | 40,0 | 0,69 | 37,0 | 45,0 |
| $t$-$C_4H_9OH$ | 0,96 | 35,5 | 47,0 | 1,00 | 35,7 | 46,7 | 1,00 | 37,0 | 45,1 | | | | 0,75 | 37,5 | 44,5 | | | |
| $n$-$C_5H_{12}$ | 0,82 | 30,2 | 55,0 | 0,85 | 30,5 | 54,7 | 0,95 | 35,3 | 47,2 | 0,62 | 30,6 | 54,5 | 0,66 | 33,2 | 50,4 | 0,54 | 28,6 | 58,5 |
| $C_2H_4Cl_2$ | | | | 1,29 | 46,0 | 35,8 | 1,70 | 63,0 | 26,5 | | | | 0,88 | 44,2 | 38,0 | 0,76 | 40,6 | 41,1 |

| Адсорбаты | $Al_2O_3$ VII $S = 152$ м²/г | | | $Al_2O_3$ VIII $S = 145$ м²/г | | | MgO $S = 152$ м²/г | | | $ThO_2$ $S = 30$ м²/г | | | ZnO $S = 15$ м²/г | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $a$ в мМ/г | $a \cdot 10^4$ в мМ/м² | $\sigma_{эфф}$ в Å² | $a$ в мМ/г | $a \cdot 10^4$ в мМ/м² | $\sigma_{эфф}$ в Å² | $a$ в мМ/г | $a \cdot 10^4$ в мМ/м² | $\sigma_{эфф}$ в Å² | $a$ в мМ/г | $a \cdot 10^4$ в мМ/м² | $\sigma_{эфф}$ в Å² | $a$ в мМ/г | $a \cdot 10^4$ в мМ/м² | $\sigma_{эфф}$ в Å² |
| $CH_3OH$ | 1,05 | 69,0 | 24,2 | 1,00 | 69,0 | 24,2 | 1,05 | 69,0 | 24,2 | 0,21 | 69,0 | 24,2 | 0,10 | 69,0 | 24,2 |
| $C_2H_5OH$ | 0,66 | 43,7 | 28,1 | 0,83 | 57,5 | 29,0 | 0,83 | 54,8 | 30,4 | 0,12 | 39,0 | 43,0 | 0,08 | 53,5 | 31,2 |
| $n$-$C_3H_7OH$ | | | | 0,78 | 53,8 | 30,9 | | | | | | | | | |
| $n$-$C_4H_9OH$ | | | | 0,75 | 51,7 | 32,3 | | | | | | | | | |
| $i$-$C_3H_7OH$ | 0,55 | 36,0 | 46,5 | 0,66 | 46,0 | 36,3 | 0,55 | 36,0 | 46,5 | 0,085 | 28,2 | 59,0 | 0,07 | 44,6 | 37,4 |
| $i$-$C_4H_9OH$ | | | | 0,66 | 46,0 | 36,3 | | | | | | | | | |
| $s$-$C_4H_9OH$ | 0,50 | 32,8 | 51,0 | 0,60 | 41,3 | 40,3 | 0,34 | 22,4 | 74,6 | | | | 0,05 | 33,0 | 50,5 |
| $t$-$C_4H_9OH$ | | | | 0,55 | 37,8 | 44,1 | | | | | | | | | |
| $n$-$C_5H_{12}$ | 0.37 | 24,5 | 68,0 | 0,46 | 32,0 | 52,0 | 0,46 | 30,2 | 55,4 | 0,077 | 25,8 | 64,7 | 0,051 | 33,8 | 49,5 |
| $C_2H_4Cl_2$ | 0,38 | 25,0 | 66,7 | 0,61 | 42,0 | 39,8 | | | | | | | | | |

пендикулярно к поверхности катализатора. В случае окисных катализаторов и при более низких температурах, когда сильнее сказывается притяжение при помощи водородных связей и ван-дер-ваальсовских сил, амплитуды вращательных колебаний молекул, адсорбированных своими активными группами, должны возрасти, а некоторая часть молекул — уложиться плоско. С этим согласуются значения теплоты и энтропии адсорбции при катализе спиртов, вычисленные из сумм состояний [9]. Этому и соответствуют найденные нами экспериментальные результаты. При ферментативных реакциях, также протекающих при низких температурах, причем с высокой скоростью и избирательностью, структурное соответствие плоско ориентированной катализируемой молекулы с кристаллической решеткой катализатора [7] приобретает особое значение.

## ВЫВОДЫ

1. Из измерения изотерм адсорбции при 25° низших алифатических спиртов нормального и изостроения на ряде окисных катализаторов найдено, что при мономолекулярном покрытии адсорбция убывает в ряду: $CH_3OH > C_2H_5OH > n\text{-}C_3H_7OH > n\text{-}C_4H_9OH > i\text{-}C_3H_7OH = i\text{-}C_4H_9OH > s\text{-}C_4H_9OH > t\text{-}C_4H_9OH$.

2. Величины элементарных площадок, занимаемых адсорбированными молекулами спирта на поверхности, зависят как от строения спирта, так и от природы катализатора.

3. Сделано предположение, что при умеренных температурах, наряду с нормальной ориентацией адсорбированных молекул (гидроксильные группы обращены к поверхности), существует также и плоская ориентация, причем доля плоско ориентированных молекул неодинакова для различных спиртов и катализаторов.

4. Предложено понятие об «эффективной удельной площадке» адсорбированных молекул.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.VII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИЛ, М., 1948.
2. S. Brunauer, P. H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2682 (1937).
3. S. Teichner, Сб. «Adsorption et cinétique hétérogene» (Colloq. Intern. Centre nat. rech. scient. 19, 52, 1949), Lyon 1950.
4. А. М. Рубинштейн и В. Э. Вассерберг, Докл. АН СССР. Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1951, 74, 263; А. М. Рубинштейн, В. Э. Вассерберг и Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, 323.
5. А. В. Киселев, Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, Я. В. Гурьев, и О. Л. Лихачева, Докл. АН СССР 77, 77 (1951).
6. D. Papée, Bull. Soc. Chim France, № 1 (1955).
7. А. А. Баландин, Докл. АН СССР 114, 1008 (1957).
8. А. А. Баландин, Ж. физ. химии 31, 745 (1957).
9. А. А. Баландин, Докл. АН СССР 63, 535 (1948).

---

*А. В. ТОПЧИЕВ, Б. А. КРЕНЦЕЛЬ, А. И. ПЕРЕЛЬМАН и В. И. СМЕТАНЮК*

# ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА ОКИСНОХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ И В ОТСУТСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

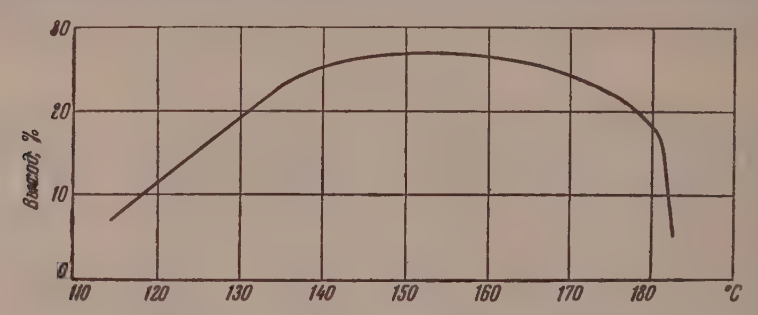
До настоящего времени полимеризация этилена в полиэтилен, при атмосферном давлении, проводилась лишь с металлорганическими катализаторами [1]. Попытка получить полиэтилен без давления в присутствии других катализаторов, например трибутилбора или смеси трибутилбора с эфиратом фтористого бора, не увенчалась успехом [2]. Имеющиеся литературные данные по получению полиэтилена на твердых, окисных катализаторах указывают на необходимость применения давления для увеличения концентрации этилена в растворе и поддержания растворителя в жидкой фазе [3].

Нам удалось получить полиэтилен при атмосферном давлении на окиснохромовом катализаторе в отсутствие растворителя. Применяемый катализатор получался пропиткой алюмосиликата раствором хромового ангидрида (3% хрома на алюмосиликате), с последующей активацией воздухом при 500° в течение 5 час. Опыты проводились в специальном стеклянном реакторе с обогревом. После загрузки катализатора в реактор пропускался с различной скоростью очищенный от примесей (влаги, кислорода, углекислоты) этилен. С уменьшением объемной скорости этилена (100 час$^{-1}$ и ниже) уменьшается количество образующегося на катализаторе полимера. Максимальное

поглощение этилена катализатором при объемной скорости 400—500 час$^{-1}$. Выход полиэтилена зависит от температуры и времени реакции.

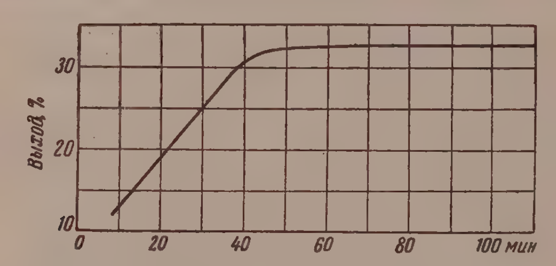
На фиг. 1 и 2 приведены данные, иллюстрирующие зависимость количества образующегося полимера от температуры реакции и времени контакта этилена с катализатором.

Получен полимер с температурой плавления от 123 до 137° и $h_x$ 0,4—0,5. Низкомолекулярных (жидких) продуктов реакции не обнаружено. В процессе реакции полимер обволакивает катализатор, препятствуя тем самым дальнейшей полимеризации




Фиг. 1. Зависимость количества образующегося полимера от температуры реакции (скорость, 2,5 *л/час*; объем катализатора — 10 *мл*; время 40 мин.)

этилена. Если полимер смыть горячим растворителем (уайтспиритом, гептаном), то катализатор снова становится активным. Окончательно дезактивированный в процессе работы катализатор регенерируется пропусканием воздуха при нагревании. При полимеризации этилена без давления, но в присутствии растворителя полимер не образовывался. Содержание кислорода в этилене (0,3—0,4%) не влияло на полимеризацию




Фиг. 2. Зависимость количества образующегося полимера от времени реакции (скорость 2,5 *л/час*; темп. 133°; объем 10 *мл*)

этилена, в то время как под давлением и с растворителем предел допустимых количеств кислорода значительно меньше (согласно литературным данным). В таких же условиях был получен полипропилен. По нашим исследованиям активность окиснохромового катализатора при полимеризации под давлением и с растворителем связана с наличием окислов хрома промежуточных валентностей $Cr^{VI} \rightarrow Cr^{III}$. Окиснохромовый катализатор, содержащий только одну окись хрома $Cr_2O_3$, без наличия $Cr^{VI}$, также не полимеризовал этилен и пропилен в опытах без давления и без растворителя.

## ВЫВОДЫ

Получен полиэтилен на окиснохромовом катализаторе полимеризацией этилена в газообразной фазе без давления в отсутствие растворителя при 110—180°.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
15.VII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, Brennstoff-Chemie 35, 321 (1954).
2. Г. С. Колесников и Т. А. Соболева, Хим. наука и пром. № 5, 663 (1957).
3. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель и А. И. Перельман, Успехи химии № 12, 1355 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

# *ПИСЬМА РЕДАКТОРУ*

## ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ КАК МЕРА ТРАНСВЛИЯНИЯ

*Глубокоуважаемый редактор!*

Представление о трансвлиянии атомов и ионов в комплексных соединениях как о равновесном процессе, объясняемом с точки зрения общего учения о равновесии, а значит термодинамически, в качестве естественного следствия требует учета трансвлияния величинами, выражающими собой энергии системы, например энтальпии или энергии решетки. С другой стороны, эти же величины должны выражать собой ионогенность химических связей, поскольку ряд трансвлияния отражает собой, как известно, последовательность изменения соотношения между ковалентным и ионным типами связей в молекуле или же в кристалле. Обоим требованиям одновременно удовлетворяют электроотрицательности, впервые введенные в химию Паулингом. Электроотрицательности простых ионов были найдены автором [1], комплексных ионов—автором и Якушевским [2], для кислорода в перхлоратионе они могут быть получены путем, аналогичным расчету рефракций в комплексном ионе [3]. Сопоставление этих величин (нижняя строка) с рядом трансвлияния показывает полную симбатность обоих рядов:

$$\begin{array}{cccccccc} ClO_4^- < & \frac{1}{2}SO_4^{2-} < & NH_3, & H_2O < & OH^- < & Cl^- < & Br^- < & J^- \\ 0{,}3 & 0{,}6 & 0{,}7 & 0{,}7 & 1{,}0 & 2{,}1 & 2{,}3 & 2{,}7 \end{array}$$

Интересно отметить, что крайнее место в этом ряду, очевидно, должна занимать частица максимального трансвлияния, а значит и максимальной возможной электроотрицательности, т. е. электрон.

Таким образом, применение методов термодинамики и кристаллохимии к анализу взаимного влияния атомов в молекуле позволяет прийти к выводу, что трансвлияние в его чистом виде представляет собой частный вид химического равновесия и что последовательность в ряду трансвлияния действительно выражается электроотрицательностями частиц.

*А. Ф. Капустинский*

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
27.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, Докл. АН СССР 67, 467, 663 (1949).
2. А. Ф. Капустинский и Б. М. Якушевский, Изв. сектора платины 27, 152 (1952).
3. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, 1951.

# О ДВУХ ПРЕДЕЛЬНЫХ СЛУЧАЯХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

*Глубокоуважаемый редактор!*

Термодинамическое равновесие устойчиво, если вторая вариация энергии $u$ положительна:

$$\delta^2 u = \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \delta x_j > 0; \tag{1}$$

$$x_i = T,\, p,\, E,\, H,\, \mu_k; \qquad x = S,\, v, D,\, B,\, N_k, \tag{2}$$

Так как (1) является квадратичной формой вариации $\delta x_i$, она положительна, если:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j} = \alpha_{ij};\ D_n = \begin{vmatrix} \alpha_{11}, \alpha_{12} \ldots \alpha_{in} \\ \alpha_{21}, \alpha_{22} \ldots \alpha_{2n} \\ \alpha_{n_1}, \alpha_{n_2} \ldots \alpha_{nn} \end{vmatrix} \geqslant 0;\ D_{n-1} =$$

$$= \begin{vmatrix} \alpha_{11}, \alpha_{12} \ldots \alpha_{1,n-1} \\ \alpha_{21}, \alpha_{22}, \ldots \alpha_{2,n-1} \\ \alpha_{n-1,1}, \alpha_{n-1,2} \ldots \alpha_{n-1,n-1} \end{vmatrix} \geqslant 0 \ldots \alpha_{11} \geqslant 0. \tag{3}$$

Следовательно, система устойчива при $0 \leqslant D \leqslant +\infty$. Случай $D = 0$ изучен, случай $D \to \infty$, насколько нам известно, не исследован. Рассмотрим простую систему $X_i = T,\, p;\ x_i = S,\, v,$ тогда:

$$D = \begin{vmatrix} \frac{T}{c_v}, & \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \\ \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s & -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \end{vmatrix} = -\frac{T}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s^2 \geqslant 0;\ \ \frac{T}{c_v} \geqslant 0 \tag{4}$$

Наложим наиболее мягкое требование $\frac{T}{c_v} \to \infty$, $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s$, $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s$ конечны, тогда $D \to \infty$. Можно показать, что в этом случае:

$$\frac{T}{c_p} = \frac{T}{c_v} \to \infty;\ \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{T}{c_v}\, \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s} + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \to \infty,\ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s;\ S_0 \to 0, \tag{5}$$

т. е. требование максимальной устойчивости при $T \to 0$ эквивалентно теореме Нернста. Налагая на систему $X = T,\, H;\ x = S,\, B$ (магнетики) требование $\left(\frac{\partial H}{\partial B}\right)_s = \frac{1}{\mu} \to \infty$, мы получаем термодинамические свойства сверхпроводников:

$$\frac{T}{c_H} = \frac{T}{c_B};\ \left(\frac{\partial H}{\partial B}\right)_T \to \infty;\ \left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_H \to \infty;\ \mu \to \infty;\ \ \left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_s \text{ и } \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_s \text{ конечны.} \tag{6}$$

Отсюда следует, что сверхсостояния $\left(\frac{c_v}{T} \to 0;\ \mu_s \to 0\right)$ с термодинамической точки зрения являются предельно устойчивыми состояниями, чем и объясняются их основные равновесные свойства: независимость энтропии от соответствующей силы: $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$, $\left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T = 0$ и координат от $T$. Состояние $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \to \infty$ мы не рассматриваем, поскольку оно еще не исследовано экспериментально.

*В. К. Семенченко*

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
31. X. 1958

*Глубокоуважаемый редактор!*

Как известно, гетероциклическим соединениям, обычно относимым к ароматическим системам, присущи в некоторой степени и свойства диена. Это особенно четко обнаруживается у соединений ряда фурана, обладающих способностью присоединять малеиновый ангидрид, и в значительно меньшей степени у тиофена. В связи с этим представляло интерес изучить возможность полимеризации соединений подобного типа, в частности, в присутствии комплексного металлорганического катализатора, содержащего триалкилалюминий и четыреххлористый титан.

Ряд опытов, поставленных с указанной целью в среде н.гексана, показал, что фуран, $\alpha$-метилфуран и тиофен образуют в присутствии указанного катализатора твердые вещества, практически нерастворимые в алифатических и ароматических углеводородах. Продукт, полученный из фурана, при нагревании до 320° не изменяется, а из $\alpha$-метилфурана остается без изменения примерно до 260°. Тиофен при полимеризации в аналогичных условиях образует твердый полимер, плавящийся при $\approx$180°.

Поли-$\alpha$-метилфуран характеризуется следующими данными элементарного анализа.

Найдено %: C 72,62; 72,59; H 7,64; 7,76
Вычислено %: C 73,17 H 7,31

Что касается продуктов, образованных незамещенным фураном и тиофеном, то нам не удалось пока получить аналитически чистых образцов. Исследования продолжаются.

*А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель и Ю. Я. Гольдфарб*

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
14.XI.1958

---

# ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЛОВУШЕК, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ И ИХ РОЛЬ В РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

*Глубокоуважаемый редактор!*

В ходе облучения, например, органических веществ образуются ловушки различного типа. Так, при облучении предельных углеводородов, в частности политена, возникают непредельные соединения, потенциалы ионизации которых ниже, чем потенциалы ионизации соответствующих предельных, и которые должны поэтому в облучаемой системе играть роль $p$-ловушек. Важнейшую роль в качестве как $p$-, так и $n$-ловушек должны играть свободные радикалы (свободные валентности), потенциалы ионизации которых, применительно к названному случаю, ниже, чем потенциалы ионизации предельных углеводородов и, которые вместе с тем, обладают положительным электронным сродством.

На значение этих обстоятельств для радиационной химии до сих пор, насколько известно автору, не обращалось внимания. Между тем, это значение велико уже потому, что главным элементарным процессом образования свободных радикалов под действием ионизирующих излучений, является рекомбинация пары «плюс — минус». С накоплением числа ловушек в конденсированной системе этот элементарный акт будет все чаще происходить в условиях, когда рядом находится еще одна свободная валентность, к которой с определенной вероятностью может присоединиться один из двух вновь образованных радикалов. Эта вероятность для углеводородных систем практически равна единице, поскольку образующаяся в этом случае пара радикалов — это преимущественно остающийся на месте образования радикал и «отлетающий» атом H. В результате, элементарный акт, о котором идет речь, схематически можно представить следующим образом: $R^- +$ дырка $+ RH = R - R + H$ или $R^+ +$ электрон $+ RH = R - R + H$. Легко видеть, что элементарные акты этого типа могут быть определяющими, например, в механизме радиационного сшивания полимеров, в механизме, определяющем предельную концентрацию замороженных свободных радикалов при радиационном их получении и т. д.

*В. Л. Тальрозе*

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
10.XII.1958

---

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 2

# *ХРОНИКА*

## ВСЕСОЮЗНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИИ И ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЮ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С 25 по 27 сентября 1958 г. в Ленинграде проходила вторая Всесоюзная конференция по химии и практическому применению кремнеорганических соединений. В этой конференции, организованной Отделением химических наук и Институтом химии силикатов АН СССР, Всесоюзным химическим обществом им. Д. И. Менделеева, Государственным комитетом совета министров СССР по химии и Ленинградским совнархозом, приняло участие более 650 человек из различных городов Советского Союза, а также из стран народной демократии. Конференция была посвящена обсуждению итогов и перспектив научных исследований по химии, физике и технологии кремнеорганических соединений, а также работ, ставящих своей целью использование этих веществ в самых различных отраслях народного хозяйства. Поэтому с докладами и в прениях на конференции выступили не только специалисты в области кремнеорганической химии, но и широкий круг работников многих отраслей промышленности, имеющих дело с технологией и применением этих соединений на практике. Работа конференции проходила в четырех параллельно работавших секциях: 1) мономеры; 2) полимеры; 3) анализ и физико-химические методы исследования; 4) практическое применение. Последняя секция была наиболее многочисленной, что ярко характеризует большой интерес к кремнеорганическим соединениям, проявляемый нашей промышленностью.

Отличительной особенностью конференции явилось издание до ее начала и раздача участникам сборника представленных докладов. В соответствии с работавшими секциями этот сборник, общим объемом свыше 40 печатных листов, был разделен на четыре выпуска. Так же был выпущен и пятый выпуск, содержащий проект номенклатуры кремнеорганических соединений, составленный Комиссией по номенклатуре химических соединений при ОХН АН СССР. Предварительное опубликование докладов сделало конференцию особенно интересной и плодотворной, позволило охватить большой материал (было представлено свыше 100 докладов) и дало возможность участникам вместо утомительного выслушивания многочисленных сообщений посвятить почти все время увлекательной и оживленной дискуссии.

Большую обоюдную пользу принес непосредственный контакт и обмен опытом, мнениями и взаимными претензиями между работниками науки и промышленности, что, безусловно, благотворно скажется на дальнейшем развитии как теоретической, так и прикладной кремнеорганической химии в нашей стране. Конференция также способствовала обмену опытом и установлению дружеских связей между советскими и иностранными учеными.

Открывая конференцию, директор Института химии силикатов Н. А. Торопов остановился на основных ее задачах и отметил важность и своевременность ее созыва. На первом пленарном заседании был заслушан вступительный доклад К. А. Андрианова, посвященный особенностям и перспективам развития кремнеорганической химии в Советском Союзе. Основное внимание докладчик уделил высокополимерным кремнеорганическим соединениям и отметил, что в настоящее время наиболее перспективными являются полимеры с неорганической цепью молекул, такие, например, как полиорганоэлементосилоксаны. Он особенно подчеркнул, что все исследования в области мономерных и полимерных кремнеорганических соединений должны быть тесно связаны между собой, причем работы в области мономеров, не способных превращаться в высокомолекулярные соединения, должны быть отодвинуты на второй план. На этом же заседании выступил В. Бажант (Прага) с обзором неопубликованных работ по кремнеорганическим соединениям Института химии Чехословацкой Академии наук. В частности, В. Бажант остановился на реакции перераспределения атомов хлора и алкоксигрупп при взаимодействии алкокси- и хлорсиланов и на восстановлении этих типов соединений гидридами металлов. Весьма интересны работы чешских товарищей по окислению непредельных органических соединений кремния в соответствующие $\alpha$-окиси, исследования в области прямого синтеза и в области перераспределения радикалов в кремнеорганических соединениях. На заключительном пленарном заседании Д. П. Новиков (Государственный комитет СМ СССР по химии)

ознакомил участников конференции с состоянием и планами развития производства кремнеорганических соединений в СССР.

Естественно, что в этом кратком сообщении невозможно не только охватить, но даже упомянуть все доклады, сделанные на секционных заседаниях. Поэтому мы по возможности сжато остановимся лишь на некоторых из них, наиболее, на наш взгляд, интересных. Наибольшее число докладов (40) было представлено на секции кремнеорганических мономеров. Здесь почти все сообщения были посвящены пяти основным проблемам. Первая из них — прямой синтез органохлорсиланов, являющийся краеугольным камнем современного кремнеорганического производства. Здесь, прежде всего, следует отметить выступление С. А. Голубцова, ведущего советского специалиста в этой области, и ряда его сотрудников, представивших и обобщивших богатый экспериментальный материал по прямому синтезу метил-, этил- и фенилхлорсиланов. Исследования в этом направлении, проводящиеся в Польше, были освещены в докладе П. Росцишевского (Варшава). Весьма дискуссионной оказалась предложенная С. С. Олениным электрохимическая теория метода прямого синтеза. Два доклада (Г. И. Никишин, А. Д. Петров, С. И. Садых-заде и Д. А. Кочкин, М. Ф. Шостаковский) были посвящены взаимодействию кремния с полихлорпроизводными.

Большое развитие за последние годы получили в СССР исследования реакции кремнеорганических соединений, содержащих связи Si—H. Этой прблеме было посвящено девять докладов. Особый интерес вызвало сообщение А. Н. Несмеянова, Р. Х. Фрейдлиной (докладчик), А. А. Карапетяна и Е. Ц. Чуковской, посвященное изучению реакции термической и каталитической теломеризации олефинов с гидросиланами, открывшее новые перспективы использования этой реакции. Авторами доклада был найден ряд новых катализаторов реакции гидросиланов с олефинами (присоединения и теломеризации), а также изучен и всесторонне обсужден ее механизм.

В докладе Н. С. Наметкина, А. В. Топчиева, Т. И. Чернышевой и Л. И. Карташевой была показана возможность присоединения к олефинам гидросиланов, не содержащих атомов хлора у кремния ($R_3SiH$, $(RO)_3SiH$, $R_2SiH_2$), в присутствии платиновых катализаторов. В. А. Пономаренко, А. Д. Петров и сотрудники сообщили результаты изучения каталитического присоединения гидросиланов к фторированным олефинам и непредельным эфирам, а также к этилену и ацетилену. Эти исследования привели к простому методу синтеза таких ценных мономеров, как метилвинилдихлорсилан и различные фторзамещенные диорганодихлорсиланы. Применение гидросиланов позволило С. И. Садых-заде и А. Д. Петрову, с одной стороны, и Б. Н. Долгову, Н. П. Харитонову и Ю. И. Худобину — с другой, разработать два новых простых и изящных метода синтеза ранее не известных кремневиниловых эфиров, которые можно представить, соответственно, следующими схемами:

$$R_3SiH + R'CH = CHC(=O)R'' \rightarrow R_3SiOC(R'') = CHCH_2R';$$

$$R_3SiH + R'CH_2C(=O)R'' \rightarrow R_3SiOC(R'') = CHR'.$$

Ю. К. Юрьев предложил элегантный каталитический метод превращения фуранидина в силациклопентан и 5-силаспиро-[4,4]-нонан

$$\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \xrightarrow[\text{Al}_2\text{O}_3]{+\text{SiH}_4} \text{C}_4\text{H}_8\text{SiH}_2 \xrightarrow[\text{Al}_2\text{O}_3]{+\text{C}_4\text{H}_8\text{O}} (\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{Si}$$

и изучил некоторые их превращения.

Значительное количество докладов [12] было посвящено синтезу и изучению реакционной способности кремнеорганических мономеров, содержащих в углеводородных радикалах разнообразные функциональные группы или кратные связи. Наиболее интересными из докладов по этой проблеме явились сообщения сотрудников А. Д. Петрова — В. Ф. Миронова, детально изучившего реакцию дегидрогалогенирования кремнеорганических соединений и открывшего новую перегруппировку в ряду дисилилэтилена, и Е. А. Чернышева, разработавшего методы синтеза соединений ряда $\geq Si(CH_2)_nC_6H_5$. Эти же авторы сообщили о зависимости между структурой и реакционноспособностью карбофункциональных кремнеорганических мономеров.

Гу Чан-ли, Н. А. Леонова, Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев и В. В. Базилевич доложили о впервые исследованной ими реакции хлорметилирования кремнеорганических соединений. Синтезу кремнеорганических соединений, содержащих атомы бора, алюминия, титана, германия, фосфора и ванадия, были посвящены сообщения Б. Н. Долгова, Н. Ф. Орлова, М. Г. Воронкова, В. С. Чугунова и А. П. Крешкова с сотрудниками.

Вопреки распространенному до сих пор мнению о высокой химической устойчивости силоксановой связи, в нескольких сообщениях, представленных М. Г. Воронковым и сотрудниками, было показано, что органосилоксаны легко вступают в гетеролитические реакции расщепления под влиянием различных нуклеофильных (спирты, алкоксиланы и т. д.) и электрофильных (галогениды элементов, в том числе галогенсиланы и др.) реагентов. Эти реакции позволили разработать новые методы синтеза алкоксисиланов, органосилоксанов и кремнеэлементоорганических соединений. Два сообщения было посвящено применению ацилоксисиланов в органическом (Ю. К. Юрьев, З. Б. Белякова, Г. Б. Еляков) и кремнеорганическом (В. П. Давыдова, М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов) синтезе. В. Хваловский и В. Бажант (Чехословакия) нашли, что связь Si — $C_6H_5$ расщепляется при действии разбавленных минеральных кислот с образованием бензола тем труднее, чем больше атомов кислорода находится у атома Si. Д. Н. Андреев доложил о превращениях метилхлорсиланов в тихом электрическом разряде.

Заседания секции кремнеорганических полимеров показали, что химия кремнеполимеров развивается в Советском Союзе весьма успешно. Здесь особо хочется отметить достижения школы К. А. Андрианова, создавшей новые типы кремнеорганических полимеров, обладающих повышенной термостойкостью и рядом других ценных технических свойств. Этим новым полимерам были посвящены сообщения А. А. Жданова и К. А. Андрианова («Полиорганометаллосилоксаны и полиорганосилоксиметаллоксаны») и А. И. Глуховой, К. А. Андрианова, Л. Н. Козловской и К. Ф. Калужениной («Термостойкий механически прочный материал на основе полидиметилсилоксана»). Два других доклада К. А. Андрианова и сотрудников осветили работы в области полиорганосилоксанов с полярными группами в органических радикалах. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, С. Т. Дургарьян и С. С. Дянков впервые применили комплексный катализатор триэтилалюминий — четыреххлористый титан для полимеризации непредельных кремнеуглеводородов, что дало возможность получать полимеры из диалкилдиаллилсиланов при невысоких температурах и обычном давлении. Работы, совместно проводимые ИНЭОС и ИХС АН СССР по синтезу кремнеорганических полиамидов, были отражены в сообщении В. В. Коршака, Т. М. Фрунзе, Э. В. Кухарской и Д. Н. Андреева.

Ряд докладов был посвящен синтезу и изучению различных свойств полиорганосилоксанов. Так, например, Н. С. Лезнов, Л. А. Сабун и К. А. Андрианов разработали оригинальный метод синтеза органосилоксанов реакцией органоэтоксисиланов с уксусной кислотой. Венгерские ученые Б. Лендьел, Т. Секей и А. Чуппон доложили интересные результаты физико-химического исследования механизма реакции гидролиза и конденсации смесей метилхлорсиланов. А. Г. Кузнецова, К. А. Андрианов и Д. Я. Жинкин сообщили о согидролизе диэтилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана, а С. И. Дженчельская, К. А. Андрианов и Ю. К. Петрашко — о каталитической полимеризации полифенилдиметилсилоксанов. Н. Н. Соколов доложил о результатах проведенного им электронно-микроскопического изучения термоокислительной деструкции полиорганосилоксанов. Исследованию термической стабильности полиорганосилоксановых жидкостей и способов ее повышения были посвящены сообщения Л. В. Горнец и Т. З. Лизгуновой, а также Е. Т. Опариной, Г. С. Тубянской и А. С. Ермилова.

Целое заседание было посвящено полисилоксановым каучукам. Результаты многолетних исследований в области получения полидиметилсилоксанового каучука были изложены в сообщении И. К. Ставицкого и сотрудников (ВНИИСК). Сотрудниками ВНИИСК также были представлены доклады по синтезу кремнекаучуков, содержащих винильные, фенильные и хлорметильные группы. Чехословацкий ученый М. Кучера доложил результаты исследования полимеризации октаметилциклотетрасилоксана под влиянием щелочей. Вулканизация полисилоксановых каучуков и свойства их вулканизатов были охвачены сообщениями М. М. Фомичевой, В. Н. Карцева и М. А. Смирнова и Н. Б. Барановской, А. А. Берлина, М. З. Захарова и А. И. Мизикина. Последняя группа авторов разработала метод вулканизации полидиметилсилоксанов олово- и титанорганическими соединениями при комнатной температуре.

На секции анализа и физико-химических методов исследования кремнеорганических соединений вопросам химического анализа последних было посвящено всего два доклада. Это свидетельствует о недостаточно широкой постановке в нашей стране исследований в этой области. В обзорном докладе А. П. Крешкова были обобщены успехи анализа кремнеорганических соединений и намечены дальнейшие перспективы его развития. Большая группа авторов (С. В. Сявцилло, А. П. Крешков, А. Н. Терентьев и др.) представила сообщение о контроле производства кремнеорганических мономеров и полимеров. И. Чермак, Д. Шнобл и М. Дворжак (Чехословакия) доложили о результатах рентгенографического определения активности кремнемедных сплавов, применяемых для прямого синтеза метилхлорсиланов.

Значительное место в исследовании и аналазе кремнеорганических соединений заняла в настоящее время молекулярная спектроскопия. Широкий размах спектро-

скопических исследований подтверждают десять докладов на конференции, посвященных этому вопросу. Особый интерес вызвало несколько докладов о зависимости между спектрами кремнеорганических соединений и природой связей в них, представленные сотрудниками ИОХ и ИХС АН СССР (Ю. П. Егоров, Я. И. Рыскин, А. Н. Лазарев и М. Г. Воронков). В докладах В. Бажанта, З. Горака и Б. Шнейдера (Чехословакия) и В. С. Фихтенгольца рассматривались инфракрасные, рамановские и ультрафиолетовые спектры метилфенилсилоксанов и их применение в аналитических целях. Вопросу количественного определения алкилхлорсиланов спектроскопическим методом был посвящен доклад К. К. Попкова. Несколько докладов (А. А. Гундырев, Н. С. Наметкин, Г. С. Панченков, А. В. Топчиев и сотрудники), содержащих обильный фактический материал, были посвящены зависимости между физическими свойствами и колебательными спектрами кремнеорганических соединений и их структурой. В трех докладах П. Г. Маслова и его сотрудников был рассмотрен и проиллюстрирован на ряде кремнеорганических соединений новый аддитивно-статистический метод вычисления физико-химических характеристик, в частности, термодинамических функций.

На секции практического применения кремнеорганических соединений наибольшее внимание было уделено электроизоляционным материалам, защитным и водоотталкивающим покрытиям. Здесь следует отметить сообщение Н. П. Харитонова и Б. Н. Долгова о разработанных ими термовлагоэлектроизоляционных материалах, Н. Т. Константиновой, А. А. Жданова, К. А. Андрианова, М. Я. Шарова и др. — о термостойких лакокрасочных покрытиях и М. Б. Фромберга, К. А. Андрианова и К. М. Забыриной — о блокполимерах для электроизоляционных покрытий воздушной сушки. Г. Е. Голубков и К. А. Андрианов доложили об изученной ими зависимости электрических свойств полиорганосилоксанов от их структуры и состава.

Большая группа докладов, вызвавшая оживленную дискуссию, была посвящена гидрофобизации текстильных тканей, кожи, бумаги, стекла, строительных и термоизоляционных материалов. Значительный интерес вызвали сообщения о применении кремнеорганических соединений для получения пластмасс (В. И. Пахомов, Б. Д. Изюмов), конструкционного стеклотекстолита (Б. А. Киселев, З. А. Зиновьева, Л. Д. Аврасин, П. В. Давыдов) и пенопластов (М. Я. Бородин, В. А. Попов, А. А. Моисеев, З. И. Казакова).

Конференция в своем решении отметила успехи и недостатки проводимых в нашей стране работ по химии, технологии и практическому применению органических соединений кремния и предложила ряд мероприятий, которые должны способствовать дальнейшему плодотворному развитию теоретической и прикладной кремнеорганической химии.

*М. Г. Воронков*

---

## СОДЕРЖАНИЕ

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ



## ПИСЬМА РЕДАКТОРУ



## ХРОНИКА

## CONTENTS

SHORT COMMUNICATIONS



LETTERS TO THE EDITOR



CHRONICLE

Цена 15 руб.